

Über die bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons entstehenden Kohlenwasserstoffe.

II. Mitteilung.

Von

A. Zinke und R. Ott.

Mikroanalysen: E. Wiesenberger.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 17. Juli 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

In der vorhergehenden Mitteilung¹ konnten wir zeigen, daß der Verlauf der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons von der Reaktions-temperatur abhängig ist. Bei tieferen Temperaturen (unter 400°) entstehen als Hauptprodukte Benzanthren und Dihydrobenzanthren, bei höheren (etwa 600°) nur Benzanthren. Als Nebenprodukte bilden sich farbige Kohlenwasserstoffe, deren Isolierung und Reindarstellung sehr mühsam ist. In der I. Mittlg. beschrieben wir schon die eines gelben Kohlenwasserstoffes (Schmp. 348°, korr.), dem wir die Strukturformel I zuordneten, außerdem ein rotes Produkt, das den Analysen nach ebenfalls nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, das wir aber nicht rein erhalten konnten.

Die weitere Untersuchung dieses roten Produktes hat nun ergeben, daß es ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen ist. Durch mühsame fraktionierte Sublimation ist es uns gelungen, es in zwei Teile zu zerlegen: einen aus Xylol in gelben Nadeln kristallisierenden Kohlenwasserstoff mit dem Schmp. 407 bis 408° (unkorr.) und einen aus Chinolin oder Nitrobenzol in metallisch glänzenden, tief dunkelroten Plättchen anfallenden mit dem Schmp. etwa 416 bis 418° (ab 370° Dunkelfärbung).

Der neue gelbe Kohlenwasserstoff ist mit dem früher beschriebenen¹

¹ Mh. Chem. 81, 878 (1950); Seite 879, Zeile 12 von oben, soll es statt „lichtempfindliches Benzanthren (II)“ richtig „luftempfindliches Benzanthren (II)“ heißen.

nicht identisch. Er schmilzt wesentlich höher, ist in reinem Zustand goldgelb gefärbt, löst sich zum Unterschied von dem tiefer schmelzenden in heißer konz. Schwefelsäure nicht mit blauer, sondern zunächst mit rötlichgelber Farbe, die über violettbraun und braunrot in ein schmutziges violett übergeht. Auch die Lösungen in Xylol unterscheiden sich charakteristisch: der tiefer schmelzende Kohlenwasserstoff löst sich mit hellgelber Farbe und starker blaugrüner Fluoreszenz, der neue, höher schmelzende mit schwachgelber Farbe und schwachgrünlicher Fluoreszenz. Aus der erkalteten Xylollösung fällt die letztgenannte Verbindung fast quantitativ wieder in gelben Nadeln aus, hingegen bleibt die erstgenannte in Lösung.

Den Analysen nach entspricht die neue Verbindung der Formel $C_{34}H_{16}$. Offenbar liegt ein Dibenz-meso-naphtho-dianthren II oder III vor.

Die dunkelrot gefärbten Kristalle lösen sich in warmer konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die bei einigem Stehen in grün umschlägt. Durch Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd entsteht ein blauer Farbstoff, der sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löst, mit rotvioletter Farbe und roter Fluoreszenz küpt; seine Lösung in Nitrobenzol ist violettstichig blau mit roter Fluoreszenz. Diese Befunde deuten darauf hin, daß der Farbstoff mit Violanthron, dem etwas Isolanthron beigemischt ist, identisch ist. Demnach dürfte der dunkelrote Kohlenwasserstoff ein mit Isoviolanthron (V) verunreinigtes Violanthron (IV) sein². Auch die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen diese Auffassung.

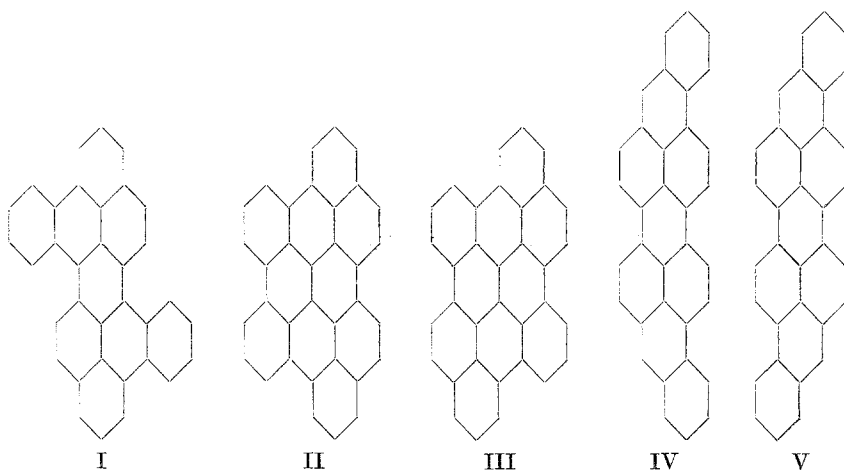
Der dunkelrote Kohlenwasserstoff löst sich in Nitrobenzol mit goldgelber Farbe. Bei längerem Stehen im Sonnenlicht wird die Lösung ähnlich wie die von Violanthron und Isoviolanthron verändert, sie färbt sich blau und nimmt starke rote Fluoreszenz an. Offenbar findet eine Oxydation zu violanthronartigen Farbstoffen statt. Wir werden diese Lichtreaktion noch näher untersuchen.

Zusammenfassend läßt sich demnach sagen, daß bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons mindestens sechs Kohlenwasserstoffe entstehen: Hauptprodukte sind Benzanthren und Dihydrobenzanthren, als Nebenprodukte bilden sich aber auch die Kohlenwasserstoffe I, II (oder III), IV und V.

Wie schon seit vielen Jahren, mußten wir auch bei den Versuchen dieser Mittlg. mit sehr kleinen Substanzmengen arbeiten. Zur Isolierung und Reindarstellung der in sehr geringer Menge sich bildenden farbigen Kohlenwasserstoffe sind aber besondere methodische oder apparative Hilfsmittel nicht nötig; sie gelingen bei sauberem, sorgfältigem Arbeiten

² R. Scholl und K. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1229 (1934).

mit den üblichen, entsprechend dimensionierten Geräten des präparativen Chemikers.



Experimenteller Teil.

Isolierung der Kohlenwasserstoffe I, II (oder III) und IV mit V.

Die Zinkstaubdestillation des Benzanthrons (5 g mit 50 g Zinkstaub) wurde in der in der vorhergehenden Mittlg.¹ beschriebenen Art durchgeführt. Eine Abänderung wurde nur insofern vorgenommen, als die Benzanthron-Zinkstaubgemischschicht nur so hoch erhitzt wurde, daß vorwiegend nur das Benzanthren und Dihydrobenzanthren und noch nicht reduziertes Benzanthron abdestillieren, die höher siedenden Anteile jedoch zum Großteil in der Zinkstaubschicht verbleiben. Durch diese Maßnahme wird eine Zersetzung letzterer vermieden. Die Aufarbeitung des vorwiegend Benzanthren enthaltenden Destillates wird, wie in der I. Mittlg.¹ beschrieben, durchgeführt. Man entfernt dann aus dem Destillationsrohr zunächst mit siedendem Alkohol die niederen Anteile und kocht mit Benzol die höher siedenden roten Destillate weitgehend heraus. Die nach dieser Behandlung noch im Rohr verbleibenden dunkelroten Reste werden mit dem rötlich gefärbten Zinkstaub vereinigt.

Aus der Lösung in Benzol läßt sich, wie früher beschrieben, durch Einengen Kohlenwasserstoff I isolieren.

Der Zinkstaub wird nun im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO₂-Strom erhitzt. Bei etwa 300° erhält man zunächst ein gelb bis schließlich rot gefärbtes wolliges Sublimat, das überwiegend aus Kohlenwasserstoff I besteht. Über 340° setzen sich zunächst rote Nadeln und dann ein tiefdunkelrotes, schwer flüchtiges Destillat ab. Diese beiden letzten Schichten werden aus dem Rohr mit dem Spatel herausgekratzt und mit Benzol kurze Zeit extrahiert. Die so erhaltene Lösung enthält wieder den Kohlenwasserstoff I, dessen Gesamtausbeute etwa 0,4 g beträgt.

Der in Benzol nicht gelöste Anteil wird nun neuerdings im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO₂-Strom vorsichtig mehrfach fraktioniert sublimiert.

Man erhält auf diesem Wege nebeneinander granatrote Plättchen und schwer flüchtige gelbe Nadeln, die man möglichst getrennt aus dem Rohr herauskratzt.

Durch Umkristallisieren der roten Plättchen aus Nitrobenzol oder besser Chinolin erhält man den Kohlenwasserstoff rein in Form kupfrigglänzender, tiefdunkelroter Plättchen mit den Eigenschaften des Violanthrens. Schmp. etwa 416 bis 418³. Ausbeute etwa 2 mg.

Der Kohlenwasserstoff löst sich in Chinolin gelbrot mit leuchtend grüner Fluoreszenz, in Nitrobenzol goldgelb mit sehr schwacher roter Fluoreszenz. Die Lösung in Nitrobenzol nimmt nach kurzem Stehen im Licht stark rote Fluoreszenz an und färbt sich nach längerem Stehen im Sonnenlicht blau mit leuchtend roter Fluoreszenz. Schwach erwärmte konz. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, nach einigem Stehen bzw. nach weiterem Erhitzen wird die Lösung grün.

C₃₄H₁₈. Ber. C 95,75, H 4,25. Gef. C 95,00, H 4,36.

Der etwas zu tiefe C-Wert ist darauf zurückzuführen, daß eine aus Nitrobenzol umkristallisierte Substanz zur Verwendung gelangte, die offenbar schon geringe Mengen oxydierter Anteile enthielt.

Die gelben Nadeln wurden zur Reinigung mehrfach aus siedendem Xylol umkristallisiert. Glänzende, goldgelbe Nadelchen. Schmp. 407 bis 408° (unkorr.). Ausbeute etwa 3 mg.

Die Verbindung ist in siedendem Xylol mit schwach gelber Farbe und schwacher grüner Fluoreszenz löslich, leicht löslich in siedendem Nitrobenzol und siedendem Chinolin.

C₃₄H₁₆. Ber. C 96,20, H 3,80. Gef. C 96,14, H 3,91.

Oxydation des roten Kohlenwasserstoffgemisches¹.

0,07 g des in der vorhergehenden Mittlg. beschriebenen roten Kohlenwasserstoffgemisches mit dem unscharfen Schmp. 293 bis 294° wurden in konz. Schwefelsäure in der Wärme gelöst und unter Kühlung und Rühren eine 1%ige Wasserstoffsuperoxydlösung tropfenweise so lange zugesetzt, bis sich die Farbe der Lösung nicht mehr verändert. Dann fällt man mit Wasser, kocht den gut gewaschenen Niederschlag mehrmals mit verd. NaOH aus, um die zu laugelöslichen Produkten oxydierten gelben Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Der unlösliche Teil wurde mit 3%iger NaOH mit 20% Alkoholzusatz verküpt und die violette, rot fluoreszierende Küpe filtriert. Der durch Einblasen von Luft abgeschiedene Farbstoff wurde aus seiner Lösung in Nitrobenzol mit Petroläther gefällt und aus Chinolin umgelöst. Dunkelviolett Pulver, Ausbeute etwa 2 mg.

Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure violett, während sich Violanthron rotviolett und Isoviolanthron rein blau lösen, in Nitrobenzol violettblau mit starker roter Fluoreszenz, während Violanthron rein blau mit roter Fluoreszenz, Isoviolanthron rotviolett mit gelbroter Fluoreszenz löslich ist. Die Küpe ist schwach blautichig rotviolett mit roter Fluoreszenz, die von Violanthron rotviolett mit roter Fluoreszenz, die von Isoviolanthron kornblumenblau mit schwach roter Fluoreszenz. Der Farbstoff zieht gut auf Baumwolle, die Ausfärbung ist violettblau.

³ Analog verhält sich Violanthren. Infolge der Dunkelfärbung ab 370° ist der Schmp. schwer zu beobachten.