

## Über die bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrone entstehenden Kohlenwasserstoffe.

Von

A. Zinke, R. Ott und E. Weinhardt. Mikroanalysen: E. Wiesenberger.

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

(Eingelangt am 31. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1950.)

Über Reduktionsprodukte des Benzanthrone (I) liegen mehrere Arbeiten vor, die aber zum Teil einander widersprechende Angaben enthalten.

Zur Gewinnung des Grundkohlenwasserstoffes reduzierten *C. Liebermann*<sup>1</sup> und *K. Roka* in Eisessig gelöstes Benzantron durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor. Als Reduktionsprodukt isolierten sie einen in gelblichen Blättchen (Schmp. 80°) kristallisierenden Kohlenwasserstoff, der nach den genannten Autoren auch bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrone entstehen und entweder ein Dihydro- oder ein Tetrahydro-benzanthren sein soll.

Nach *O. Bally* und *R. Scholl*<sup>2</sup> liefert hingegen die Zinkstaubdestillation ein rotes Sublimationsprodukt, aus dem sie durch Umkristallisieren aus Alkohol mit Tierkohle in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre Benzanthrene (II) in Form schwachgelber Kristallblättchen mit dem Schmp. 84° isolieren konnten. Die Lösungen dieses Produktes in organischen Mitteln sind hellgelb, lichtempfindlich und fluoreszieren grün, sein Pikrat bildet dunkelrote Nadeln und schmilzt bei 110 bis 111°.

Durch Reduktion des Benzanthrone mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen nach *Bally* und *Scholl*<sup>2</sup> Dihydrobenzanthrene (Schmp. 81°; Pikrat orange-gelbe, glänzende, federförmig angeordnete Kristalle mit dem Schmp. 125°) und ein amorphes, braungelbes Nebenprodukt, das sie als eine Bis-hydrobenzanthryl-Verbindung auffassen.

<sup>1</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1423 (1908).

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1656 (1911).

<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1671 (1911).

Dihydrobenzanthren (III) entsteht nach *R. Scholl* und *Chr. Seer*<sup>3</sup> auch aus  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin durch pyrogene Synthese.

Die katalytische Hydrierung des Benzanthrons studierten *J. v. Braun* und *O. Bayer*<sup>4</sup>. Als Endstufe konnten sie ein 1,9-Trimethylen-5,6,7,8-Tetrahydroanthrazen isolieren.

*E. Clar* und *Fr. Furnari*<sup>5</sup> gewannen das Benzanthren (II) durch Zinkstaubdestillation eines Benzanthron-Reduktionsproduktes, das sie durch Behandeln von Benzanthron in siedendem Eisessig mit Zink und Salzsäure darstellten und auf Grund spektrographischer Untersuchungen als 1,10-Trimethylen-9-oxyphenanthren<sup>6</sup> (IV) auffassen.

Diese Art der Darstellung soll ein sehr reines, im Dunkeln nicht lichtempfindliches Benzanthren (II) liefern, wenn man das gelbe Rohprodukt im Vakuum im CO<sub>2</sub>-Strom sublimiert und dann aus Alkohol mehrfach umkristallisiert. Seine Lösungen in organischen Mitteln sind farblos, fluoreszieren nicht grün, sondern schwach violettblau. Die grüne Fluoreszenz der Lösungen des Benzanthrens von *Bally* und *Scholl* führen *Clar* und *Furnari* auf die Gegenwart von nicht umgesetztem Benzanthron oder „anderen“ hochkondensierten „Kohlenwasserstoffen“ zurück, bringen aber für diese Behauptung keinen Beweis. Das Benzanthren fassen *Clar* und *Furnari* als Naphthalinderivat auf, seinen Schmp. geben sie mit 81 bis 82° an. *Clar* und *Furnari* behaupten, daß ihre Darstellungsmethode wesentlich bessere Ausbeuten und ein reineres Produkt liefern soll als die Zinkstaubdestillation des Benzanthrons, die ihrer Meinung nach wenig glatt verläuft.

Diese widersprechenden Angaben veranlaßten uns, die Zinkstaubdestillation des Benzanthrons eingehender zu untersuchen. Wie wir feststellen konnten, ist die Natur der Endprodukte stark abhängig von der Reaktionstemperatur. Führt man die Destillation in der üblichen Art aus und erhitzt die Zink-Bimsstein-Schicht bis auf höchstens 400°, so erhält man gelbe bis orangefarbige Destillate, die durch Vakuumsublimation und Umkristallisieren aus Alkohol farblose Nadeln geben, deren unscharfe Schmelzpunkte zwischen 64 und 72° liegen. Den Analysenwerten und den gefundenen Molekulargewichten nach sind diese Produkte Gemische von Benzanthren und Dihydrobenzanthren, die offenbar durch Umkristallisieren nicht getrennt werden können. Ein aus einem bei 64° schmelzenden Produkt dargestelltes Pikrat kristallisierte aus Alkohol in roten Nadeln, die unscharf bei 118° schmolzen. Demnach liegt der Schmp. dieses Pikrates über dem des Benzanthrenpikrates und ist tiefer als der des Dihydrobenzanthrenpikrates.

<sup>4</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2667 (1925).

<sup>5</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1420 (1932).

<sup>6</sup> Nach *v. Braun* und *Bayer* (a. a. O.) entsteht diese Verbindung auch bei der katalytischen Hydrierung des Benzanthrons. Die genannten Autoren fassen sie als 1,9-Trimethylenanthranol auf.

Destilliert man das Benzanthron über eine auf dunkle Rotglut erhitzte Zink-Bimsstein-Schicht, so erhält man ein orangerot bis rot gefärbtes Destillat — wie es *Bally* und *Scholl*<sup>2</sup> angegeben haben —, aus dem man durch Vakuumsublimation und mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol farblose, sehr schwach violettblau fluoreszierende Blättchen mit dem Schmp. 83 bis 84° erhält. Die Lösungen in organischen Mitteln sind farblos und fluoreszieren ebenfalls schwach violettblau. Diese Substanz ist reines Benzanthren, das man aus dem Zinkstaubdestillat noch viel rascher und einfacher auf dem im experimentellen Teil beschriebenen chromatographischen Wege sehr rein bekommen kann.

Auch nach der von *Clar* und *Furnari*<sup>5</sup> angegebenen Methode der Zinkstaubdestillation des 1,10-Trimethylen-9-oxyphenanthrens (IV)<sup>7</sup> stellten wir Benzanthren dar. Bei tieferen Temperaturen entstehen auch bei dieser Art der Gewinnung gelbe bis orangerote Destillate, aus denen sich das oben beschriebene Benzanthren-Dihydrobenzanthren-Gemisch in farblosen Nadeln mit dem unscharfen Schmp. 62° isolieren ließ. Die Ausbeuten sind keineswegs besser, die Produkte nicht reiner, so daß wir keinen Vorteil dieser Darstellungsart ersehen können, die außerdem die Isolierung eines Zwischenproduktes (IV), dessen Reindarstellung mit großen Verlusten verbunden ist, nötig macht.

Entgegen den Angaben von *Clar* und *Furnari* erwies sich das reine Benzanthren und seine Lösungen auch im Dunkeln als luftempfindlich. Es ist deshalb zweckmäßig, das Umkristallisieren in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre vorzunehmen.

Die Nebenprodukte der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons sind schwer flüchtig und setzen sich vor allem als geringer roter Belag über der Zinkstaubschicht ab. Zur Isolierung kochten wir diesen mit Benzol aus dem Rohr heraus<sup>8</sup>. Die filtrierte, orangefarbige, außerordentlich stark grün fluoreszierende Lösung scheidet beim teilweisen Einengen zunächst undeutlich ausgebildete, rote Kristallwäzchen ab. Aus der Mutterlauge erhält man nach weiterem Einengen ein Produkt in orange-gelben Nadeln.

Die rote Verbindung schmilzt nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol bei etwa 293 bis 294°, löst sich in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur schwer mit blauer Farbe, in der Wärme grün. Die Werte der Elementaranalysen sprechen für einen Kohlenwasserstoff C<sub>34</sub>H<sub>20</sub> oder C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>.

<sup>7</sup> Mit reinem granuliertem Zink ist uns die Darstellung des 1,10-Trimethylen-9-oxyphenanthren nicht gelungen. Erst als wir gewöhnliches Zinkblech verwendeten, verlief der Versuch nach den Angaben der genannten Autoren.

<sup>8</sup> Ein geringer Teil bleibt ungelöst, kann aber mit siedendem Dekalin in Lösung gebracht werden, aus dem er als braunes, amorphes Pulver erhältlich ist, das über 310° schmilzt, sich in kalter konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, die beim Erwärmen in grün übergeht.

Leichter zu reinigen ist die gelbe Verbindung. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol schmilzt sie bei 333 bis 334° (unk.) und löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe. Die Werte der Elementaranalysen und die gefundenen Molekulargewichte zeigen, daß ein Kohlenwasserstoff  $C_{34}H_{18}$  vorliegt.

Besonders rein erhält man die gelbe Verbindung aus der ursprünglichen Benzollösung des roten, schwer flüchtigen Destillates auf chromatographischem Wege mit Frankonit KL als Adsorptionsmittel, da der rote Kohlenwasserstoff stärker adsorbiert wird. Aus der durch die Säule geflossenen, nunmehr hellgelben Lösung scheidet er sich nach Einengen in leuchtend zitronengelben Nadeln (Schmp. 333 bis 334°) aus.

Zur Darstellung des gelben Kohlenwasserstoffes erwies sich als ergiebigerer und einfacherer Weg die Zinkstaubschmelze des Benzanthrons, die *Zinke*<sup>9</sup> und Mitarbeiter, schon bevor sie *Clar* beschrieb, bei Perylenverbindungen mit Erfolg anwandten. Mit Hilfe dieser Methode erhält man die gelbe Verbindung in verhältnismäßig guter Ausbeute.

Die beiden von uns isolierten Kohlenwasserstoffe entstehen bei der Zinkstaubdestillation offenbar über Benzanthren und Hydrobenzanthrene durch Zusammenschluß zweier Benzanthrenreste. Als Strukturformel kommen für den gelben Kohlenwasserstoff  $C_{34}H_{18}$  die Formeln V a und V b oder VI, für den roten, der vielleicht der Zusammensetzung  $C_{34}H_{20}$  entspricht, VII a oder VII b in Frage.

Der gelbe Kohlenwasserstoff ist isomer, aber nicht identisch mit Violanthren bzw. Isoviolanthren, der rote könnte ein Dihydroprodukt dieser Kohlenwasserstoffe sein. Gegen diese Auffassung spricht der Befund, daß er über erhitzte Kupferspäne unverändert destillierbar ist.

Die für den gelben Kohlenwasserstoff aufgestellten Strukturformeln V a und V b wären auch gut vereinbar mit seiner Bildungsweise aus Benzanthren und Benzanthron, die durch Zusammenschmelzen dieser Verbindungen mit wasserfreiem Zinkchlorid und Natriumchlorid erfolgt. Als Nebenprodukt entstehen auch sehr geringe Mengen des roten Kohlenwasserstoffes. Ein Verfahren dieser Art ist schon in einem I. G.-Patent<sup>10</sup> niedergelegt. Diese Synthese könnte unter Wasseraustritt zu einem Zusammenschluß zweier Benzanthrenreste führen und der so entstandene Körper dann unter Dehydrierung und Ringschluß in einen Kohlenwasserstoff V a oder V b übergehen.

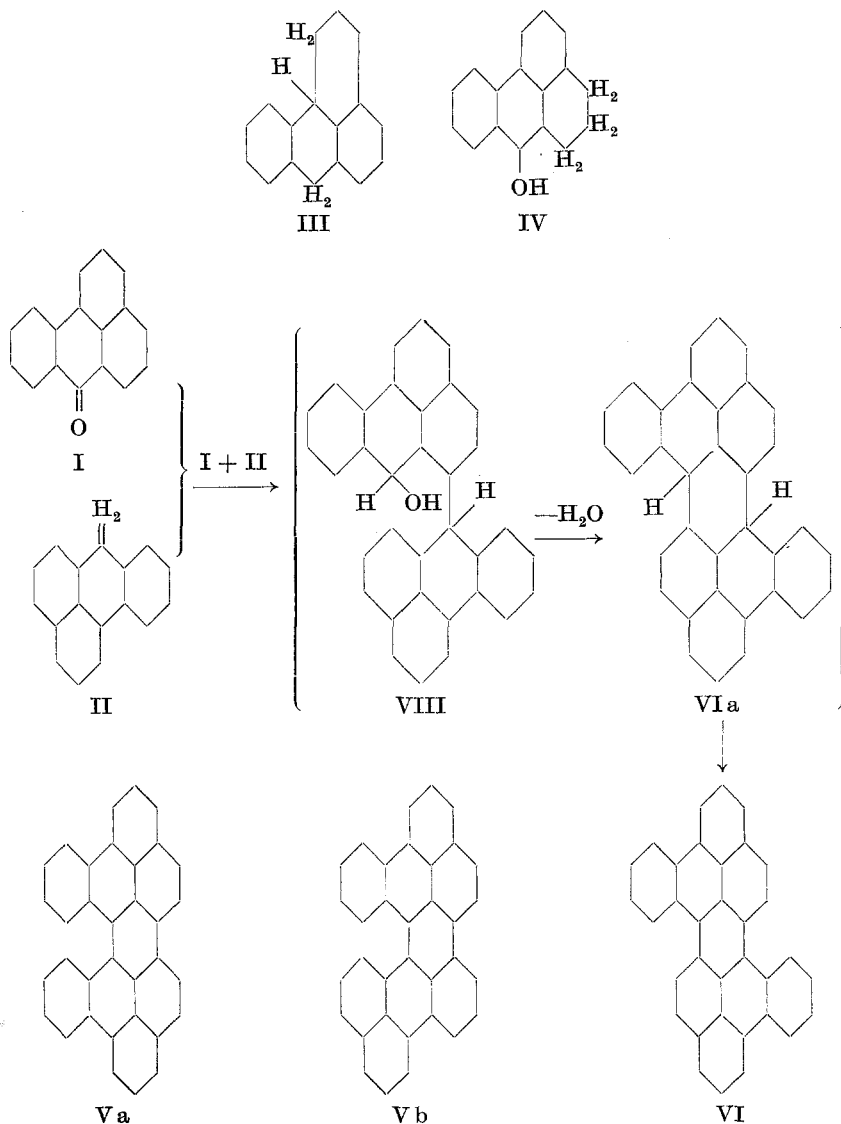
Nun spricht aber gegen diese Auffassung die Tatsache, daß der gelbe Kohlenwasserstoff durch Verbacken mit Aluminiumchlorid nach *R. Scholl* bei Temperaturen von 150 bis 160° nicht verändert wird. Bei einem Kohlenwasserstoff der Formel V a oder V b wäre ein Ringschluß zu erwarten.

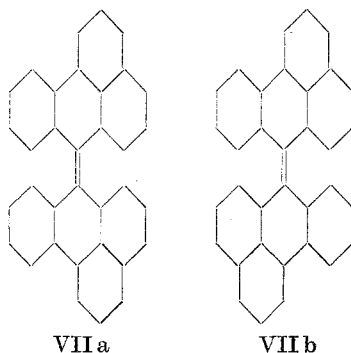
<sup>9</sup> E. P. 199401; Chem. Zbl. 1924 I, 1869; Mh. Chem. 67, 196 (1936).

<sup>10</sup> D. R. P. 634329; Friedländer 23 (I), 348 (1940).

Da dies nach unseren bisherigen Versuchen nicht der Fall ist, kommt für den gelben Kohlenwasserstoff wohl nur die Formel VI in Frage, die in der Dihydroform (VI a) in dem oben zitierten I. G.-Patent<sup>10</sup> auch für ein Produkt in Betracht gezogen wird, das aus  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin durch Überleiten in Dampfform über graphitiertes Magnesiumoxyd bei 750 bis 780° entstehen soll.

## Formelübersicht.





Auch *Clar*<sup>11</sup> schreibt einem durch Umsetzung von Benzanthron mit Aluminiumchlorid und Zinkstaub in Benzol entstehenden gelben Kohlenwasserstoff die Formeln V a oder VI zu. Allerdings fehlen nähere Angaben über die Eigenschaften dieser Verbindung. Bei einer vorläufigen Nacharbeitung dieses Versuches von *Clar* erhielten wir in schlechter Ausbeute eine Verbindung, die offenbar mit unserem gelben Kohlenwasserstoff identisch ist.

Die im I. G.-Patent angenommene Dihydroformel VI a dürfte für unseren gelben Kohlenwasserstoff nicht zutreffen, da auch er über erhitzte Kupferspäne unverändert destillierbar ist.

Auch Erhitzen von Benzanthren mit Bleioxyd, das schon im I. G.-Patent<sup>10</sup> beschrieben ist, führt zum gelben Kohlenwasserstoff; als zweites Produkt bildet sich nebenbei auch der rote.

Die Ergebnisse aller bisherigen Versuche sprechen demnach dafür, daß dem gelben Kohlenwasserstoff die Strukturformel VI zukommt. Seine Entstehung wird verständlich, wenn man den Verlauf der Reaktion zwischen Benzanthren und *Grignard*-Verbindungen berücksichtigt. Nach *G. Charrier* und *E. Ghigi*<sup>12</sup> und *C. F. H. Allen* und *S. C. Overbaugh*<sup>13</sup> bilden sich bei der Umsetzung von Benzanthren mit *Grignard*-Verbindungen in 4-Stellung substituierte Benzanthrene; die Reaktion erfolgt demnach als 1,4-Addition. Ähnlich könnte auch die Synthese des gelben Kohlenwasserstoffes aus Benzanthren und Benzanthren im Sinne  $I + II \rightarrow VIII \rightarrow VI a \rightarrow VI$  verlaufen.

Den roten Kohlenwasserstoff haben wir bisher sicherlich nicht in reiner Form isoliert. Er entsteht neben nur ganz geringen Mengen gelben Kohlenwasserstoffes bei der Zinkstaubdestillation von Benzanthren in schlechter Ausbeute. Alle Versuche, ihn völlig rein zu erhalten, schlugen bisher fehl; wir bekamen ihn immer nur in Form undeutlich ausgebildeter

<sup>11</sup> D. R. P. 621861; Friedländer 22 (II), 1103 (1939).

<sup>12</sup> Ber. dtseh. chem. Ges. 69, 2211 (1936).

<sup>13</sup> J. Amer. chem. Soc. 57, 740 (1935).

Kristallwurzchen. Ob er eine Vorstufe auf dem Wege zum gelben Kohlenwasserstoff ist, sollen weitere Versuche entscheiden. In einer nächsten Mitteilung werden wir auch über Versuche berichten, die eine Klärung der Frage der Struktur des gelben Kohlenwasserstoffes zum Ziele haben.

### Experimenteller Teil.

#### *Zinkstaubdestillation des Benzanthrone.*

Die Zinkstaubdestillation des Benzanthrone wurde in der üblichen Art, wie sie in den älteren Auflagen des *Gattermann* (Praxis des organischen Chemikers) beschrieben ist, durchgeführt.

Ein Gemisch von 1 bis 5 g reinem Benzanthon mit der 10fachen Menge Zinkstaub wurde im Wasserstoffstrom im Verbrennungsrohr erhitzt und die Dämpfe über eine etwa 30 cm lange Zink-Bimsstein-Schicht geführt.

a) *Aufarbeitung eines Destillates, das bei einer Temp. der Zink-Bimsstein-Schicht von etwa 230° gewonnen wurde.*

Das Destillat bildet eine gelbe, kristalline Masse und wurde mit dem Spatel aus dem Rohr entfernt. Zur Reinigung wurde es zunächst 2mal im CO<sub>2</sub>-Strom im Vak. der Wasserstrahlpumpe sublimiert und mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Das in schönen, weißen Nadeln erhaltene Produkt schmilzt unscharf bei 64° und löst sich in konz. Schwefelsäure rot mit rotbrauner Fluoreszenz. Zur Analyse wurde im Vak. bei 42° getrocknet.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub> (216,27). Ber. C 94,41, H 5,59.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub> (218,28). Ber. C 93,53, H 6,47. Gef. C 93,60, H 6,05.

b) *Reaktionstemp. etwa 360°.*

Die Aufarbeitung des gelben Destillates erfolgte wie unter a angegeben. Weiße Nadeln, Schmp. unscharf bei 72 bis 73°.

Gef. C 94,26, 94,08, H 6,21, 6,28.

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol und nach *Rast* mit Kampfer als Lösungsmittel bestimmt.

MG. Gef. 217, 214, 221, 225.

c) *Reaktionstemp. dunkle Rotglut.*

Das Destillat ist orangerot bis rot gefärbt, über der Zinkstaubschicht beschlag sich das Rohr mit einer geringen Menge eines roten Destillates, das auch schon bei den Versuchen nach a und b auftritt.

Das nach der Zink-Bimsstein-Schicht abgeschiedene Destillat wurde wieder mit dem Spatel aus dem Rohr entfernt und wie früher beschrieben, durch 3maliges Sublimieren im CO<sub>2</sub>-Strom im Vak. der Wasserstrahlpumpe und mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Die Verbindung wurde in weißen, schwach blauviolett fluoreszierenden Blättchen erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure rot mit rotbrauner Fluoreszenz lösen und bei 83 bis 84° schmelzen.

Die Reinigung kann aber auch so erfolgen, daß man 3 g Rohdestillat in etwa 200 ccm Petroläther (Siedegrenzen 45 bis 70°) löst und die filtrierte Lösung durch eine Aluminiumoxydsäule (2 × 10 cm), auf die noch eine Schicht einer Mischung Aluminiumoxyd : Carboraffin (2 : 1) (3 cm hoch) aufgesetzt ist, fließen läßt. Man wäscht mit Petroläther nach, bis aus der Mischschicht ein gelber Ring in die Aluminiumoxydsäule austritt. Der Versuch wurde im Dunkeln in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgeführt.

Die durchgeflossene Lösung wurde im Vak. in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre eingeeengt. Weiße Blättchen, die dem Schmp. (83 bis 84° korr.) nach reines Benzanthron sind. Der Schmp. des reinen Benzanthrons wird von *Bally* und *Scholl* mit 84° angegeben, von *Clar* und *Furnari* mit 81 bis 82°. Zur Analyse wurde im Vak. über CaCl<sub>2</sub> bei 61° getrocknet.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub> (216,27). Ber. C 94,41, H 5,59. Gef. C 94,62, H 5,57.

d) *Isolierung des roten und gelben Kohlenwasserstoffes.*

Das über der Zinkstaubschicht befindliche Destillat wurde nach Entfernen des Benzanthrons mit siedendem Benzol herausgelöst und die von einigen Versuchen gewonnenen Lösungen filtriert und stark eingeeengt. Nach längerem Stehen bei Zimmertemp. setzt sich eine geringe Menge roter Kristallwärcchen ab, die mehrmals aus Benzol umkristallisiert wurden. Das Produkt ist in Alkohol und Ligroin in der Kälte unlöslich, in kaltem Benzol und kaltem Eisessig wenig löslich, ziemlich löslich in siedendem Benzol. Die Lösungen sind gelbrot und fluoreszieren stark gelbstichiggrün. In kalter konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz sehr schwer mit blauer Farbe, in heißer leichter mit grüner Farbe. Schmp. unscharf bei 294.

C<sub>34</sub>H<sub>20</sub> (428,50). Ber. C 95,30, H 4,70.

C<sub>34</sub>H<sub>18</sub> (426,48). Ber. C 95,75, H 4,25.

Gef. C 95,26, 95,77, 94,89. H 4,94, 4,59, 4,98.

Die Analysen stammen von Substanzen verschiedener Darstellungen, die letztangeführte von einem Produkt, das über erhitztes Kupferpulver destilliert war.

Aus der Benzol-Mutterlauge der roten Verbindung fielen bei weiterem Einengen im Vak. rötlichgelbe, verfilzte Nadeln aus, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol rein ockergelb erhalten wurden. Die Verbindung schmilzt bei 333 bis 334° (unkorr.), löst sich in heißer konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe, ist unlöslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht löslich in heißem Benzol und Xylol. Aus heißen Lösungen in Benzol scheidet sie sich durch Zufügen von Alkohol in Nadeln ab. Die Lösungen sind hellgelb und fluoreszieren blaustichiggrün. Über erhitzte Kupferspäne ist die Substanz unverändert destillierbar. Zur Analyse wurde bei 100° über CaCl<sub>2</sub> im Vak. getrocknet.

C<sub>34</sub>H<sub>18</sub> (426,48). Ber. C 95,75, H 4,25.

Gef. C 95,82, 95,68. H 4,26, 4,43.

Die Isolierung und Reinigung des gelben Kohlenwasserstoffes läßt sich sehr einfach auf chromatographischem Wege durchführen. Zu diesem Zwecke wird die filtrierte, ziemlich konz. Lösung des roten, schwer flüchtigen Destillates durch eine Säule, bestehend aus einer „Frankonit-KL“-Schicht (4 × 15 cm) mit einer aufgesetzten 2 cm hohen Schicht weißen Bolus DAB 6, durchfließen gelassen. Die Bolusschicht hält Verunreinigungen zurück, die Frankonit-schicht adsorbiert den roten Kohlenwasserstoff mit gelblichgrüner, den gelben darunter mit bläulichgrüner Farbe. Man wäscht mit Benzol solange nach, bis die bläulichgrüne Farbe verschwunden ist und sich der gelbe Kohlenwasserstoff im Filtrat befindet. Durch Einengen erhält man ihn in leuchtend zitronengelben Nadeln, die aber den gleichen, früher angegebenen Schmp. aufweisen.



*Darstellung des gelben Kohlenwasserstoffes durch Kondensation von Benzanthren mit Benzanthron.*

Eine innige Mischung von 2 g Benzanthren, 2,2 g Benzanthron, 40 g wasserfreiem Zinkchlorid und 40 g Natriumchlorid erhitzt man unter Feuchtigkeitsschluß im Ölbad 3 Stdn. auf 200°. Das dunkle, grün schillernde Rohprodukt wird mit verd. HCl mehrmals ausgekocht, dann durch Digerieren mit Alkohol gereinigt und schließlich mit siedendem Benzol extrahiert. Die Reinigung erfolgt dann am besten auf dem oben angegebenen chromatographischen Weg. Man erhält leuchtend zitronengelbe Nadeln, die sich durch Schmp. und Mischschmp. (333 bis 334° unkor.) mit dem oben beschriebenen gelben Kohlenwasserstoff identisch erwiesen. Der korr. Schmp. liegt bei 341,5 bis 342,5°. Die Ausbeute beträgt 0,4 bis 0,5 g. Zur Analyse wurde die Verbindung aus Benzol umkristallisiert, bzw. aus der Lösung in Benzol mit Alkohol gefällt und im Vak. bei 100° über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Das Molekulargewicht wurde nach *Fromm* und *Friedrich*<sup>14</sup> mit Naphthalin als Lösungsmittel bestimmt.

C<sub>34</sub>H<sub>18</sub> (426,48). Ber. C 95,75, H 4,25.

Gef. C 95,81, 96,04, H 4,12, 4,27.

MG. Gef. 447, 439, 420.

*Darstellung des gelben Kohlenwasserstoffes durch Zinkstaubschmelze des Benzanthrons.*

Ein Gemenge von 5 g Benzanthron, 2,5 g Zinkstaub und 25 g wasserfreiem Zinkchlorid wurde unter Feuchtigkeitsschluß im Ölbad 3 Stdn. auf 240 bis 250° (Badtemp.) erhitzt. Die ursprünglich orangefarbige Schmelze wird über dunkelrot fast schwarz und schillert grün. Die Aufarbeitung wird, wie früher angegeben, durchgeführt und der gelbe Kohlenwasserstoff auf chromatographischem Wege mit Frankonit KL als Adsorptionsmittel gereinigt. Zitronengelbe Nadeln, Schmp. und Mischschmp. mit der oben beschriebenen Verbindung 333 bis 334° unkor. Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff 0,7 g.

*Darstellung des gelben Kohlenwasserstoffes aus Benzanthren mit Bleioxvd.*

Eine innige Mischung von 1 g Benzanthren und 2 g Bleioxvd erhitzt man im Ölbad unter Umrühren 1 Std. zunächst auf 250° und dann eine weitere Std. auf etwa 300°. Zunächst tritt heftige Reaktion unter Blasenbildung ein, allmählich wird die Reaktionsmasse fest. Zur Isolierung extrahiert man die erkaltete Reaktionsmasse mit Benzol und arbeitet wie oben beschrieben auf. Zitronengelbe Nadeln, Schmp. und Mischschmp. mit dem gelben Kohlenwasserstoff 333 bis 334° unkor. Ausbeute an reiner Verbindung 0,14 g.

*Zinkstaubdestillation des Benzanthrens.*

Eine Mischung von 1 g reinem Benzanthren und 20 g Zinkstaub wurde, wie früher beschrieben, einer langsamen Destillation unterworfen. Auch bei diesem Versuch wurde über der Zinkstaubschicht in geringer Menge ein rotes, schwer flüchtiges Destillat erhalten, das mit Benzol herausgelöst wurde. Aus der eingeeigneten Lösung wurde fast nur der rote Kohlenwasserstoff vom unscharfen Schmp. 293 bis 294° erhalten.

Gef. C 95,43, H 4,37.

<sup>14</sup> Z. angew. Chem. 39, 824 (1926).