

# Über die Bildung von Benzpyrenen aus Chrysen.

II. Mitteilung: Über das 1,2,4,5-Dibenzpyren.

Von

A. Zinke und W. Zimmer.

Mitbearbeitet von R. Ott. Mikroanalysen: E. Wiesenberger.

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

(Eingelangt am 18. Dez. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jan. 1951.)

In der LX. Mitteilung<sup>1</sup> über Perylen und seine Derivate gaben wir einen kurzen Bericht über unsere weiteren Untersuchungen des von *B. Schiedt*<sup>2</sup> aus Chrysen (I) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Benzol dargestellten Kohlenwasserstoffs. Die Ergebnisse dieser Arbeiten erbringen den Beweis, daß die Annahme *Schiedts*, sein Kohlenwasserstoff sei ein Dinaphthoperylen IIa, nicht zutrifft. Bei der Umsetzung von Chrysen in Benzol mit wasserfreiem Aluminiumchlorid bildet sich vielmehr unter Kondensation der beiden Ausgangsstoffe ein Dibenzpyren. Zu dieser Auffassung führte uns das Ergebnis der Versuche, die wir in dieser Mitteilung eingehend beschreiben.

Die Elementaranalyse des Kohlenwasserstoffs lieferte Werte, die mit den von *Schiedt* erhaltenen übereinstimmen und die der Formel  $C_{24}H_{14}$  entsprechen. Die von ihm nach der Methode von *Rast* erhaltenen Molekulargewichte veranlaßten *Schiedt*, dem Kohlenwasserstoff die Formel  $C_{36}H_{20}$  zuzuschreiben, die sich in den CH-Werten kaum von der von uns aufgestellten unterscheidet. Da die Bildung einer Verbindung dieser Summenformel aus Chrysen durchaus möglich ist, fanden wir zunächst keinen Anlaß, an ihrer Richtigkeit zu zweifeln. Erst beim eingehenderen Studium der Abbauprodukte ergaben sich Unstimmigkeiten, die uns veranlaßten, das Molekulargewicht des vermeintlichen Dinaphthoperylens zu überprüfen. Die bei mehreren Bestimmungen nach der Methode von

<sup>1</sup> Mh. Chem. 81, 783 (1950); diese Abhandlung gilt als I. Mitteilung dieser Reihe; siehe auch A. Zinke, Mh. Chem. 82 (1951), im Druck.

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1248 (1938).

*Fromm* und *Friedrich*<sup>3</sup> gefundenen Werte entschieden zugunsten der von uns aufgestellten Formel, mit der die Annahme, der Kohlenwasserstoff entstehe aus 2 Molekülen Chrysen durch Dehydrierung und Zusammenschluß, unvereinbar ist. Er muß sich vielmehr aus Chrysen durch Abspaltung von 2 H-Atomen und Hinzutritt des Restes  $C_6H_4$  bilden. Seine Entstehungsreaktion ist demnach eine Kondensation von Chrysen (I) mit Benzol zu 1,2,4,5-Dibenzpyren (III). Dieser Auffassung entsprechen die Ergebnisse der Abbauprobe und die Resultate der von *W. Berndt* und *E. Schauenstein*<sup>4</sup> ausgeführten spektroskopischen Untersuchungen. Letztere zeigen auch eine gute Übereinstimmung der Absorptionskurve des *Schiedtschen* Kohlenwasserstoffs mit jener des 1,12-Benzperylens, das ja als Pyrenderivat, und zwar als 1,10,2,3-Dibenzpyren (IIb) aufgefaßt werden kann.

Wie schon *Schiedt* fand, entstehen bei der Oxydation mit Chromsäure ein Chinon und eine Chinoncarbonsäure. Nach *Schiedt* sollte das Chinon der Formel  $C_{36}H_{18}O_3$  entsprechen, auf die auch unsere Analysenwerte stimmen. Die Ableitung einer Verbindung dieser Zusammensetzung von einem Dinaphthoperylen (IIa) bereitet wegen des dritten Sauerstoffatoms Schwierigkeiten. Unsere Formel des Kohlenwasserstoffs ergibt für das Chinon das gleiche Atomverhältnis, aber die Molekularformel  $C_{24}H_{12}O_2$ . *Schiedt* schließt Orthostellung der Chinoncarbonyle aus, da er eine Reaktion mit o-Phenylendiamin nicht feststellen konnte. Wie wir fanden, reagiert unter energischeren Bedingungen das Chinon glatt mit o-Phenylendiamin unter Bildung eines Azins. Mit Natronlauge gibt es auch eine für o-Chinone typische Farbreaktion: die heiße alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge tief blaugrün; die Farbe verschwindet allerdings beim Schütteln mit Luft nicht. Dieser Befund und die Ergebnisse des Abbaues des Chinons sind am besten mit der Strukturformel IV vereinbar. Das Azin entspricht dann V, die acylierten Hydrochinone  $IVa^{2,17}$  (Ac. =  $—COCH_3$ , bzw.  $—CO \cdot C_6H_5$ ).

Durch Chromsäure erfolgt ein Abbau des Chinons zu einer Säure  $C_{23}H_{12}O_4$ . Diese auch aus dem Kohlenwasserstoff III direkt darstellbare Verbindung enthält ein C-Atom weniger als die Ausgangssubstanzen (III bzw. IV). Die Säure muß demnach durch Aufspaltung eines Ringes entstanden sein. Wie Benzil-o-carbonsäuren<sup>5</sup> und die von *R. Scholl*<sup>6</sup> studierten  $\alpha$ -Anthrachinoncarbonsäuren bzw. deren Derivate ist sie in der Lage, auch in einer isomeren Form zu reagieren.

<sup>3</sup> Z. angew. Chem. **39**, 824 (1936).

<sup>4</sup> Mh. Chem. **82** (1951), im Druck.

<sup>5</sup> *A. Hantzsch* und *A. Schwiete*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 213 (1916).

<sup>6</sup> *R. Scholl* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 616, 1278, 1295, 1424 (1929); Liebigs Ann. Chem. **493**, 56; **494**, 201 (1932).

Im Gegensatz aber zu den Ergebnissen von *R. Scholl*<sup>7</sup>, der bei der Veresterung der Anthrachinon-1-carbonsäure nur normale Ester erhalten konnte, gelang uns die Darstellung isomerer Methylester, die sich nicht nur im Verhalten, sondern auch spektroskopisch unterscheiden. Der über das Silbersalz dargestellte Ester entspricht der offenen, normalen Form, der durch Umsetzung mit Methylalkohol und Salzsäure erhaltene, der Lacton- (Pseudo-) Form. Die freie Säure liegt nach dem Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung überwiegend in der Lactonform vor. Mit dieser Auffassung steht auch im Einklang, daß bei der Zinkstaubdestillation der Säure keine Dekarboxylierung erfolgt; es bildet sich vielmehr unter Reduktion der Carbonylgruppe und des Lactonringes ein Kohlenwasserstoff, aus dem durch Oxydation mit Chromsäure die ursprüngliche Säure zurückerhalten werden kann. Der gleiche Kohlenwasserstoff entsteht auch bei der Natronkalkdestillation des Chinons IV offenbar über die Glykolsäure VII. Verbindungen letzterer Art werden bekanntlich durch Einwirkung von Alkalilaugen aus o-Diketonen bzw. o-Chinonen<sup>8</sup> gebildet. Beim Übergang des Chinons in die Säure wird jedenfalls der chinoide Kern aufgesprengt unter Entstehung der 1,2,3,4-Dibenz-anthrachinon-(9,10)-1,2-benz-1'-monocarbonsäure (VIa<sub>1</sub>), die nach der spektroskopischen Untersuchung überwiegend in der Lactonform VIb<sub>1</sub> vorliegt. Dem bei ihrer Zinkstaubdestillation sich bildenden Kohlenwasserstoff kommt dann wohl die Struktur VIII zu. Wie schon oben erwähnt, entsteht letzterer auch bei der Natronkalkdestillation des Chinons IV; diese Bildungsweise entspricht dem unter analogen Bedingungen erfolgenden Übergang des Phenanthrenchinons in Fluoren<sup>9</sup>.

Daß die Säure im Sinne der Formeln VIa und VIb zu reagieren vermag, konnten wir durch Darstellung der isomeren Methylester VIa<sub>2</sub> und VIb<sub>2</sub> nachweisen. Für die angenommene Struktur VI der Säure sprechen nicht nur ihr Übergang in den Kohlenwasserstoff VIII durch Zinkstaubdestillation und dessen Rückoxydierbarkeit zur Säure, sondern auch die Bildung von Phenanthren bei ihrer Natronkalkdestillation und die von Phenanthrencarbonsäuren bei ihrer Alkalischemelze<sup>2</sup>. Die beiden letztgenannten Säuren lassen sich zu Phenanthren dekarboxylieren<sup>2</sup>. Die Monocarbonsäure stimmt in den Eigenschaften und im Schmelzpunkt mit der schon bekannten Phenanthren-1-carbonsäure (Xa)<sup>10</sup> überein, was schon *Schiedt*<sup>2</sup> festgestellt hat. Die zweite, bei der Alkalischemelze entstehende Säure (Schmp.: 314 bis 317°) ist, wie ihre analytischen Daten

<sup>7</sup> *R. Scholl* und *J. Donat*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1295 (1929).

<sup>8</sup> *A. Baeyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 123 (1877). — *P. Friedlaender*, *ibid.* **534**. — *R. Anschütz* und *F. R. Japp*, *ibid.* **11**, 211 (1878).

<sup>9</sup> *R. Anschütz* und *G. Schultz*, Liebigs Ann. Chem. **196**, 45 (1879).

<sup>10</sup> *L. F. Fieser*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4110 (1932); Chem. Zbl. **1933 I**, 229.

zeigen, eine Phenanthren-dicarbonsäure, die jedoch mit keiner der bekannten identisch ist. Wir nehmen an, daß ihre Carboxyle 1,9-Stellung inne haben (Xb), denn sie läßt sich nicht anhydrieren. Alle Versuche, sie zu einer Phenanthren-chinon-carbonsäure zu oxydieren, verliefen ergebnislos. In dieser Hinsicht verhält sie sich anscheinend ähnlich wie einige von *E. Mossetig* und *A. Burger*<sup>11</sup> untersuchte Disubstitutionsprodukte des Phenanthrens, bei denen eine Oxydation zu Phenanthren-chinonabkömmlingen auch nicht gelang.

Aus der Säure VI das schon bekannte 1,2,3,4-Dibenzanthrazen bzw. das entsprechende Chinon zu erhalten, ist uns bisher nicht geglückt; die Versuche ihrer Decarboxylierung mit Natronkalk führten zum Phenanthren<sup>17</sup>.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus der Säure VI ein kristallisiertes Reaktionsprodukt, das einen unscharfen Zersetzungspunkt aufweist und im Rohzustande eine Acetylgruppe enthält. Beim Umkristallisieren aus Toluol steigt der Zersetzungspunkt an und nähert sich dem der freien Säure VI. Auch die Analysenwerte zeigen die Abspaltung der Essigsäure an. Vielleicht liegt eine Verbindung vom Typus eines gemischten Anhydrids vor, wie sie *R. Scholl*<sup>12</sup> auch bei  $\alpha$ -Anthrachinon-carbonsäuren gefunden hat. Auch die von *Scholl* beschriebenen Verbindungen sind wenig beständig.

Durch Reduktion der Abbausäure erhält man eine acetylierbare Verbindung, die jedenfalls der Formel IXa entspricht. Sie ist in wäßriger Natronlauge in der Kälte wenig löslich, beim Erwärmen löst sie sich mit orangegelber, der Küpe der Säure entsprechender Farbe auf; beim Schütteln mit Luft schlägt die Farbe nach hellgelb um. Das auch in heißer, verdünnter Natronlauge unlösliche Acetylderivat IXb kann sowohl durch reduzierende Acetylierung der Säure (VI) wie auch durch die ihres Methylesters erhalten werden.

Die durch Oxydation aus der Säure Xa erhältliche 9,10-Phenanthren-chinon-monocarbonsäure-1 (XI) liefert in alkalischer Lösung über orangefarben eine reoxydable grünlichgelbe Küpe. Die orangefarbene Stufe bleibt in Gegenwart von Calciumionen aus; Kúpensalz ruft in diesem Falle zunächst eine tiefgrüne Färbung hervor, die dann in grünlichgelb umschlägt. Ob dieses Verhalten analytisch verwertbar ist, wollen wir erst prüfen.

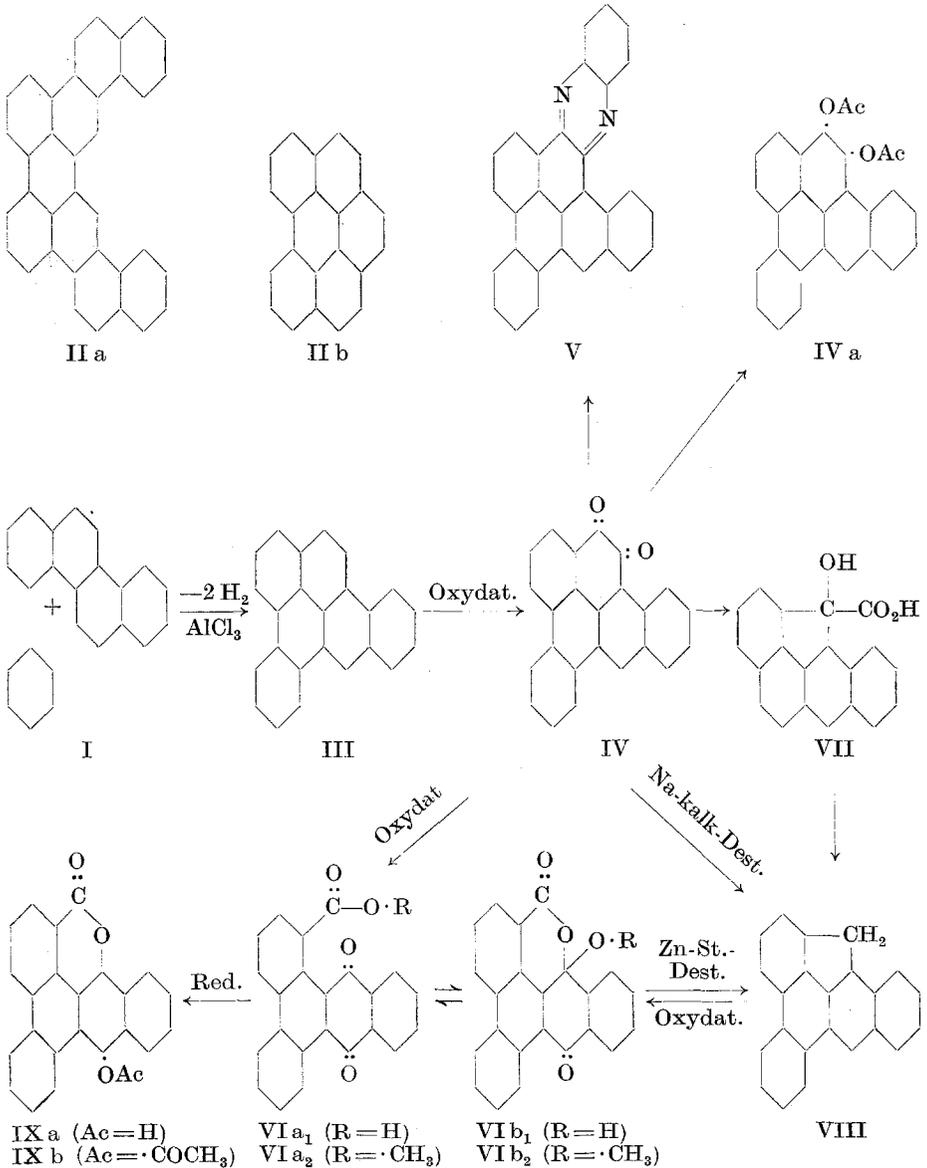
Daß die Reaktion zwischen Chrysen und Benzol in der von uns nunmehr festgestellten Art erfolgt, beweisen auch Versuche, die wir mit Toluol an Stelle von Benzol ausführten. Hierbei entstehen Methyl-dibenzpyrene. Über diese Versuchsreihe wird der eine von uns mit *R. Ott* und *L. Pack* berichten.

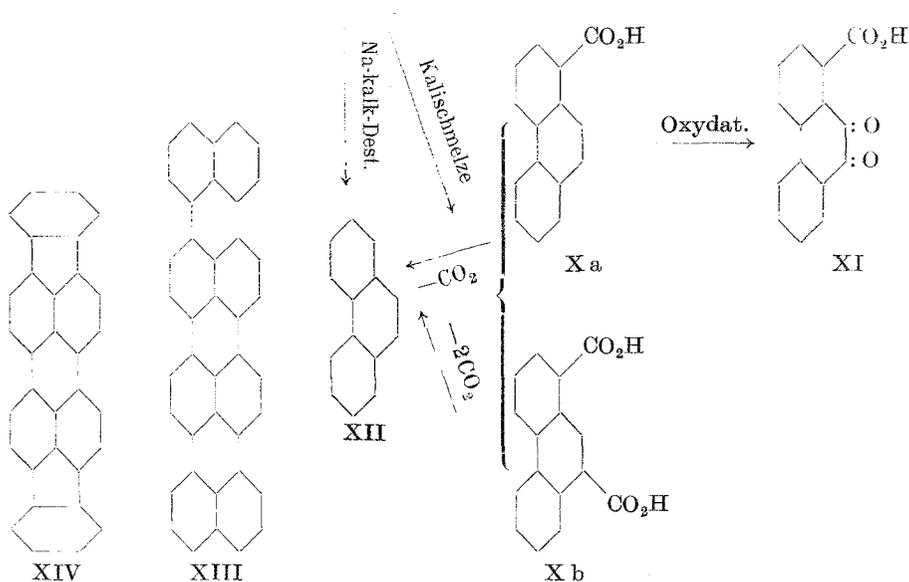
<sup>11</sup> J. Amer. chem. Soc. **55**, 2981 (1933); Chem. Zbl. **1933** II, 2127.

<sup>12</sup> *R. Scholl* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 107 (1929); **63** 2128 (1930).

Wir haben auch die Absicht, die Versuche auf andere Ringsysteme, wie z. B. Picen, auszudehnen und ihre Kondensierbarkeit mit Benzolkohlenwasserstoffen zu prüfen. Vielleicht erschließen sich neue Aufbauwege dieser Art für bestimmte kondensierte Systeme. Daß Versuche

## Formelübersicht.





dieser Richtung nicht aussichtslos sein dürften, lassen die Resultate der vorliegenden Arbeit hoffen. Einige in der Literatur schon beschriebene Synthesen scheinen auch diesem Reaktionstypus anzugehören.

Wir verweisen auf die Bildung des Iso-Rubicens<sup>13</sup>, aus dem Maleinsäureanhydridadditionsprodukt des 9,10-Dichloranthrazens und Benzol mit Aluminiumchlorid, die eines Dinaphthoperylens (Dipyrenylen)<sup>14</sup> aus 3-Chlorpyren mit Aluminiumchlorid und Benzol, sowie die Bildung eines als Quaterylen<sup>15</sup> bezeichneten Kohlenwasserstoffs bei der Umsetzung von Perylen mit Aluminiumchlorid in Benzol unter Zusatz von Brom. *E. Clar*<sup>15</sup> schließt auf Grund der Bildungsreaktion, daß dem aus dem Perylen entstehenden Kohlenwasserstoff die Formel XIII zukomme.

*A. Zinke, L. Pack* und *R. Ott* (Mh. Chem. 82, im Druck) konnten jedoch zeigen, daß er identisch ist mit dem von *J. v. Braun* und *G. Manz*<sup>16</sup> dargestellten Periflanthen (XIV).

### Experimenteller Teil.

#### 1,2,4,5-Dibenzpyren

wurde nach *B. Schiedt*<sup>2</sup>, jedoch unter Verwendung geringerer Mengen Benzol (auf 50 g Chrysen 600 ccm Benzol) dargestellt. Zur Reinigung kristallisierten wir mehrfach aus Toluol bis zum konstanten Schmp. von 241 bis 242°

<sup>13</sup> *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2194 (1931).

<sup>14</sup> *H. Vollmann, H. Becker, M. Corell* und *H. Streeck*, Liebigs Ann. Chem. 531, 47 (1937).

<sup>15</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 81, 52 (1948).

<sup>16</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1603 (1937).

(unkorr.) um. Zur Analyse kam ein Präparat, das über das Chinon durch Zinkstaubdestillation erhalten und durch mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol gereinigt wurde.

$C_{24}H_{14}$ . Ber. C 95,33, H 4,67. MG. 302,35.

Gef. C 95,31, H 4,70. MG.<sup>3</sup> 300, 317, 309, 317.

#### *Dibenzpyrenchinon (IV) und die Säure VI*

gewannen wir nach *B. Schiedt* bzw. nach der in der Arbeit von *A. Zinke*<sup>17</sup>, *F. Bossert* und *E. Ziegler* beschriebenen Art. Dort finden sich auch die Analysen des Chinons und der aus der Küpe gewonnenen Acylprodukte IVa. Die Säure wurde sowohl von *B. Schiedt* als auch von *A. Zinke* und *Mitarbeitern* aus Nitrobenzol umkristallisiert und ihr Schmp. mit 268 bzw. 267,8° angegeben. Wir reinigten diesmal die Säure durch Umkristallisieren aus Aceton, in dem sie allerdings schwer löslich ist (1 g Säure in 230 ccm Aceton); jedoch fällt sie aus diesen Lösungen beim teilweisen Eindunsten in gut ausgebildeten, gelben, monoklin-pseudohexagonalen Kristallen aus, die auch kristallographisch von *P. Paulitsch*<sup>18</sup> gemessen werden konnten. Unsere jetzigen Präparate zeigten keinen scharfen Schmp. Beim Erhitzen im Röhrchen verfärbt sich die Substanz bei 237° und zersetzt sich bei 244 bis 247°. In heißer wäßr. Natronlauge ist die Säure gelb löslich, beim Stehen scheidet sich ein Natriumsalz in gelben, schönen, lanzettenförmigen Nadeln ab. Die in der oben zitierten Arbeit<sup>17</sup> angegebenen Eigenschaften fanden wir auch in den jetzt dargestellten Präparaten unverändert wieder.

Durch Zinkstaubdestillation der Säure bildet sich, wie schon früher beschrieben<sup>17</sup>, ein Kohlenwasserstoff, der, wie wir jetzt feststellten, bei der Oxydation mit Chromsäure oder mit Natriumbichromat in Eisessig wiederum die Säure VI ergibt: 1 g des Kohlenwasserstoffs VIII wird in 50 ccm Eisessig suspendiert, eine Lösung von 5 g Chromsäureanhydrid in 15 ccm 30%iger Essigsäure hinzugefügt und die Mischung 3 Stdn. geschüttelt. Dann saugt man ab, wäscht mit verd. Essigsäure und Wasser. Rohausbeute 0,9 g. Zur Reinigung fällt man zunächst aus heißer 1%iger Natronlauge um und kristallisiert aus Aceton. Die erhaltene Verbindung gleicht in allen Eigenschaften der oben beschriebenen Säure, der Mischschmp. ergibt keine Depression.

Analysen<sup>19</sup>:

$C_{23}H_{12}O_4$  (352,33). Ber. C 78,40, H 3,43. Gef. C 78,45\*, 78,33\*\*, H 3,44\*, 3,45\*\*.

#### *Methylester der Säure VI.*

a) *Ester VIa<sub>2</sub> dargestellt über das Silbersalz.* Zur Gewinnung des Silber-salzes löst man 0,3 g Säure in 400 ccm 2%iger heißer Natronlauge, neutralisiert mit verd. Salpetersäure und fällt mit Silbernitrat. Das Salz fällt in

<sup>17</sup> Mh. Chem. 80, 204 (1949).

<sup>18</sup> *Tschermack*, Mineralog.-Petrograph. Mitteilungen (Wien). Im Druck.

<sup>19</sup> Die mit einem Sternchen versehenen Analysen stammen von einer durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs III bzw. des Chinons IV erhaltenen Säure bzw. von ihren Estern. — Die mit zwei Sternchen gekennzeichneten Analysenwerte wurden bei der Elementaranalyse einer Säure bzw. ihrer Ester gewonnen, die durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs VIII erhalten wurde. — Einige der angeführten Analysen dieser Arbeit wurden aus der unter Fußnote 17 zitierten Mitteilung entnommen.

bräunlich-gelben Plättchen aus. Man wäscht mit Wasser und trocknet im Vak. über Calciumchlorid.

0,3 g des Silbersalzes werden mit einer Mischung von 20 ccm Benzol mit 3 g Methyljodid 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und dann heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich aus der orangefarbigem Lösung der Ester in orangegelben, glänzenden Plättchen ab. Zur Reinigung kristallisiert man aus etwa der 50fachen Menge Benzol um. Ausbeute 0,17 g.

Schmp. und Mischschmp. der auf diesem Wege dargestellten Methylester der Säure \* und der Säure\*\* 228° (unkorr.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün, sie wird beim Erhitzen blau. Der Ester ist unlöslich in heißer NaOH, geht jedoch auf Zusatz von Küpensalz mit rötlichgelber Farbe in Lösung; gut löslich ist er in heißem Benzol, Toluol, Pyridin und Eisessig.

Der Darstellung und dem Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung nach entspricht dieser Ester der normalen Form VI<sub>a2</sub>.

C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> .	Ber. C 78,68,	H 3,85,	—OCH <sub>3</sub> 8,47,	MG 366,35.
	Gef. C 78,74*,	H 4,06*,	—OCH <sub>3</sub> 8,32*,	MG 384 <sup>20</sup> ,
	78,84**,	4,02**,	8,30**,	358 <sup>20</sup> .

b) Ester VI<sub>b2</sub> dargestellt mit Methylalkohol-Chlorwasserstoff. In eine siedende Lösung von 0,4 g der Säure VI in 100 ccm Methylalkohol leitet man getrockneten Chlorwasserstoff ein. Die Säure geht allmählich in Lösung. Nach etwa 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>stündl. Kochen fällt man mit 200 ccm warmen Wasser und kristallisiert den in hellgelben Flocken abgeschiedenen Ester aus etwa der 40fachen Menge Toluol um. Hellgelbe Kriställchen, die sich bei 230° (unkorr.) zersetzen. Der Mischschmp. des auf diesem Wege dargestellten Esters der Säure \* mit jenem der Säure \*\* zeigt keine Depression, hingegen liegt der Mischschmp. mit den nach a) dargestellten Estern wesentlich tiefer (Sintern bei 200°, schmelzen bei 210° [unkorr.]).

Der durch Veresterung mit Methylalkohol-Salzsäure erhaltene Ester entspricht der spektroskopischen Untersuchung nach der Lactonform VI<sub>b2</sub>. Seine Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure unterscheidet sich nicht von der des Esters VI<sub>a2</sub>. In heißer wäßriger NaOH ist er auch auf Zusatz von Küpensalz unlöslich.

C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> (366,35).	Ber. C 78,68,	H 3,85,	—OCH <sub>3</sub> 8,47.
	Gef. C 78,77*,	78,93*,	H 3,93*, 3,99*, —OCH <sub>3</sub> 7,97, 8,06*,
	78,33**,	3,97**,	7,70**.

#### Kohlenwasserstoff VIII durch Zinkstaubdestillation der Säure VI.

5 g der Rohsäure werden in Mischung mit 100 g Zinkstaub in der üblichen Art im Wasserstoffstrom der Destillation unterworfen. Das Destillat reinigt man durch Umkristallisieren aus Toluol. Hellgelbe, glänzende flache Nadeln mit dem Schmp. 221 bis 222° (unkorr.); Ausbeute 1,3 g. Der Kohlenwasserstoff löst sich schwer in Alkohol und Aceton, etwas besser in Eisessig und ist leicht löslich in siedendem Toluol. Konz. Schwefelsäure löst allmählich mit blaßvioletter Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung grau.

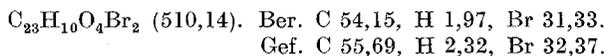
C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> .	Ber. C 95,14,	H 4,86,	MG. 293,4.
	Gef. C 95,21,	H 5,05,	MG. 308, 284, 306 <sup>20</sup> , 309 <sup>3</sup> , 302, 311 <sup>21</sup> .

<sup>20</sup> Kryoskopisch in Nitrobenzol.

<sup>21</sup> Diese Bestimmungen verdanken wir Frau Dr. M. Sobotka, die sie nach ihrer tensiometrischen Mikromethode [Mikrochem. 32, 49 (1944)] ausführte.

*Bromierung der Säure VI.*

Man löst 0,5 g der Säure in einer Mischung von 15 ccm Eisessig und 15 ccm Nitrobenzol, fügt 2 g Brom hinzu und kocht 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach etwa 1- bis 1 $\frac{1}{2}$ stünd. Kochen beginnt sich das Bromierungsprodukt in grünlich-gelben Nadeln abzuscheiden. Nach dem Erkalten wird die Bromverbindung durch Absaugen isoliert und zur Reinigung mehrmals aus Nitrobenzol umkristallisiert. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte schmutzig-grünlich-gelb, in der Hitze grün, ist in heißer NaOH und siedendem Nitrobenzol löslich, kaum löslich aber in siedendem Eisessig, Aceton und Toluol. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen verfärbt sie sich bei etwa 200° und zersetzt sich dann allmählich.

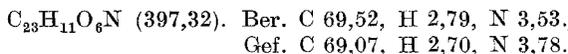


Die Analysenwerte stimmen annähernd auf ein Dibrom-Substitutionsprodukt der Säure VI.

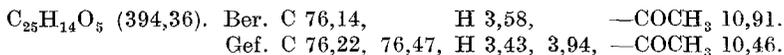
*Nitrierung der Säure VI.*

Zur Nitrierung der Säure kocht man 0,5 g mit einem Gemisch von 20 ccm konz. Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) und 20 ccm Eisessig 3 bis 4 Stdn. unter Rückfluß. Die Säure löst sich zunächst mit orangegelber Farbe, nach etwa 1stünd. Kochen scheidet sich ein gelbes, kristallines Produkt ab.

Nach Beendigung der Reaktion setzt man zur siedenden Lösung 10 bis 15 ccm Wasser tropfenweise zu und läßt erkalten. Ausbeute an dem Nitroderivat 0,2 g. Zur Reinigung wurde das Produkt mehrmals aus einem Gemisch Nitrobenzol-Xylol (5 : 1) umkristallisiert. Bräunliche Plättchen, die unscharf u. Zers. bei 275 bis 280° schmelzen, indem schon bei 260° Verfärbung eintritt. Die Verbindung ist in kalter konz. Schwefelsäure nicht löslich, in der Hitze zunächst mit blauer, dann blauvioletter Farbe. Gut löslich ist sie in heißem Nitrobenzol, kaum in Eisessig und Chlorbenzol. Wäßr. NaOH löst mit gelber Farbe, auf Zusatz von Kùpensalz wird die Lösung orangefarben. Den Analysenwerten nach liegt ein Mononitroderivat vor.

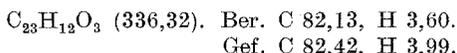
*Gemischtes Anhydrid der Säure VI-Essigsäure?*

Diese Verbindung läßt sich sowohl durch Kochen der Säure VI mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wie auch durch Behandlung der Säure VI mit Essigsäureanhydrid in Pyridin<sup>17</sup> darstellen. Beim Umkristallisieren aus Toluol steigt die Zersetzungstemp. des Rohproduktes von 200 bis 205° bis auf 231 bis 233° an. Aus den Analysenwerten der umkristallisierten Verbindung geht hervor, daß der Essigsäurerest wieder abgespalten wurde. Ein durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Pyridin dargestelltes Rohprodukt wurde daher der Analyse unterworfen. Diese Substanz ist in kalter konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe löslich, beim Erhitzen schlägt die Farbe nach blau um.

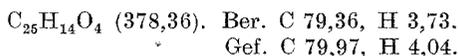
*Reduktionsprodukt der Säure (IXa).*

Die Reduktion der Säure VI läßt sich entweder nach den früheren Angaben<sup>17</sup> oder auch nach dem Verfahren von *Clemmensen* durchführen. Der

Schmp. bzw. Zersp. wurde im Gegensatz zu den früheren Angaben etwas tiefer gefunden. Er liegt bei  $232^{\circ}$  (unkorr.). Die jetzt durchgeführte Analyse stimmt befriedigend mit der Formel IXa überein.



Das *Acetylderivat der reduzierten Säure (IXb)* wurde nach den früheren Angaben<sup>17</sup> dargestellt. Es kann aber auch durch Kochen des normalen Esters VIa<sub>2</sub> mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub gewonnen werden. Blaßgelbe Nadeln, die auch in kochender verd. NaOH unlöslich sind. Der Schmp. wird nur als Tauschmp. einigermaßen scharf gefunden. Er liegt bei  $293$  bis  $294^{\circ}$ .



#### *Natronkalkdestillation des Chinons IV.*

Eine Mischung von 0,8 g Chinon IV mit 12 g Natronkalk wurde unter Vorlage einer kurzen Schicht von gekörntem Natronkalk im Wasserstoffstrom destilliert. Das gelb bis dunkelorange farbige Sublimat kristallisiert aus Benzol (15 cm) in flachen, rötlichgelben Nadeln mit den Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs VIII. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurde ein Schmp. von  $218,5^{\circ}$  (unkorr.) erreicht; der Mischschmp. mit einem bei  $221^{\circ}$  schmelzenden Kohlenwasserstoff VIII ergab keine Depression.

Zur sicheren Identifizierung wurde außerdem der durch Natronkalkdestillation des Chinons gewonnene Kohlenwasserstoff mit Chromsäure in Eisessig oxydiert. Die erhaltene Säure erwies sich identisch mit der oben beschriebenen Abbausäure VI.

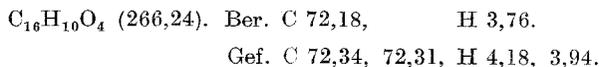
#### *Alkalischemelze der Abbausäure VI.*

2,5 g der Säure VI wurden nach der von *Schiedt*<sup>2</sup> angegebenen Vorschrift einer Schmelze mit Natriumhydroxyd unterworfen. Bei der Aufarbeitung nach *Schiedt* erhielten wir die schon von ihm beschriebenen Phenanthren-carbonsäuren.

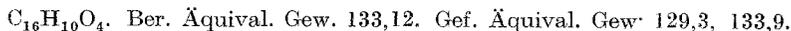
Die toluollösliche Phenanthren-1-carbonsäure schmilzt bei  $232^{\circ}$ , die in diesem Lösungsmittel unlösliche Dicarbonsäure, die wir zur Reinigung aus Nitrobenzol umkristallisierten und dann im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei  $280$  bis  $300^{\circ}$  sublimierten, erhielten wir in fast weißen Nadeln mit dem Schmp.  $314$  bis  $317^{\circ}$ , indem schon zwischen  $245$  und  $265^{\circ}$  Sintern zu beobachten ist. (Schmp. nach *Schiedt*  $318^{\circ}$ .)

Die Säure ist kaum löslich in siedendem Toluol und Xylol, löslich in Alkohol schon bei Zimmertemp. und in der Siedehitze in Nitrobenzol, Chlorbenzol und weniger gut in Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte nicht, beim Erwärmen mit schwach gelber Farbe.

Analyse der Dicarbonsäure:



Äquivalentbestimmung auf mikroanalytischem Wege:



*Phenanthren-9,10-chinon-1-carbonsäure XI.*

In eine Lösung von 0,5 g Phenanthren-1-carbonsäure in 20 cem Eisessig trägt man anteilweise eine Lösung von 1,2 g Chromsäure in 10 cem Eisessig ein. Durch vorsichtiges Erwärmen bringt man die Reaktion in Gang, die dann ohne weitere Wärmezufuhr lebhaft abläuft. Die Chinoncarbonsäure scheidet sich in gelbgefärbten Plättchen aus. Man reinigt durch Umkristallisieren aus etwa der 20fachen Menge siedendem Eisessig. Intensiv gelb gefärbte Plättchen mit dem Tauschmp. 297° (unkorr., Zersetzung). Die Verbindung ist gut löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, kaum löslich in siedendem Toluol. Wäbr. NaOH löst mit intensiv gelber Farbe, auf Zusatz von Kupensalz wird die Lösung zunächst orangerot, dann grünlichgelb; Schütteln mit Luft verursacht den Farbenumschlag in umgekehrter Reihenfolge.

$C_{15}H_8O_4$  (252,20). Ber. C 71,43, H 3,17.  
Gef. C 70,97, H 3,18.

*Azin V.*

Zur Darstellung des Azins erhitzt man entweder eine innige Mischung von 0,1 g Chinon IV mit 0,2 g Phenylendiamin für sich 2 Stdn. auf 200° oder kocht das in einer Mischung von 3 cem Nitrobenzol und 1 cem Eisessig gelöste Gemenge 5 bis 6 Stdn. unter Rückfluß. Das Reaktionsprodukt wird aus Nitrobenzol umkristallisiert bzw. beim 2. Ansatz zuerst durch Zusatz von Eisessig abgeschieden und dann durch Umkristallisieren gereinigt. Dunkle, feine, gebogene Nadelchen; Schmp. 284°. Die Substanz ist leicht löslich in Nitrobenzol, Toluol, Xylol, Pyridin, wenig in Chloroform und Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst gelbgrün. Eine heiße alkohol. Lösung wird auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge und Kochen blaugrün. Die in wäbr. NaOH suspendierte Substanz färbt sich in der Kochhitze auf Zusatz von Kupensalz zunächst graugrün, dann rötlich. Beim Schütteln mit Luft tritt der Farbenumschlag in umgekehrter Reihenfolge ein, die Flocken färben sich nach einigem Stehen violett.

$C_{30}H_{16}N_2$  (404,44). Ber. N 6,92. Gef. N 6,84.