

sulfat mit H_2SO_4 , SO_2 und S ergibt, mit konz. H_2SO_4 überdies noch H_2S , reduziert es ebenfalls sehr wirksam. Nur muß der geschmolzene S, der stets Sulfid einschließt, wirklich völlig verdampft werden. Thiosulfat wurde zur Reduktion von As(V) auf einen Vorschlag von W. Samter bereits von K. K. Järvinen⁹ mit Erfolg verwendet.

E. Rupp und G. Siebler¹⁰ wählten als Reduktionsmittel für As(V) sowie für schwer reduzierbare, organische As-Verbindungen (wie Na-Kakodylat) *K-Rhodanid*, das mit konz. H_2SO_4 in die wirksamen Bestandteile CO, SO_2 , S und H_2S zerfällt.

Wenn auch beide untersuchten Verbindungen sowohl rasch reduzierende Stoffe als auch dauernd wirksamen S abspalten, bieten sie doch gegenüber Schwefelblüte keinen nennenswerten Vorteil.

Synthese höherkondensierter Ringsysteme durch intermolekulare Dehydrierung verschiedener Moleküle unter Verknüpfung und Ringschluß.

VIII., kurze Mitteilung; Über die Struktur des
Kohlenwasserstoffes aus Picen und Benzol.

Von

A. Zinke, R. Ott und O. Schuster.

Mikroanalysen: R. Kretz.

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

(Eingelangt am 20. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Nov. 1952.)

Für die Struktur des aus Picen und Benzol mit Aluminiumchlorid durch intermolekulare Dehydrierung unter Verknüpfung und Ringschluß darstellbaren Kohlenwasserstoffes kommen die Formeln I und II in Betracht¹. Die Ergebnisse des oxydativen Abbaues entscheiden zugunsten der Formel II; demnach ist der fragliche Kohlenwasserstoff das 1,2-, 4,5-, 8,9-Tribenzpyren.

Wie in der vorangehenden Mitteilung¹ beschrieben, entsteht bei der Oxydation des aus Picen und Benzol erhaltenen Kohlenwasserstoffes mit Natriumbichromat in Eisessig ein in rotvioletten Nadeln kristallisierendes Chinon $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_2$; als Nebenprodukt bildet sich schon unter diesen Versuchsbedingungen in geringer Menge eine in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung, die bei schärferen Bedingungen zum Hauptprodukt wird. Der Analyse nach ist dieses zweite Oxydationsprodukt

⁹ Z. analyt. Chem. **62**, 188 (1923).

¹⁰ Arch. Pharmaz. **262**, 14 (1924).

¹ A. Zinke, R. Ott und O. Schuster, Mh. Chem. **83**, 1100 (1952).

ein Dichinon $C_{26}H_{12}O_4$. Seine Entstehung muß über das rotviolette Chinon erfolgen, denn dieses läßt sich mit Chromsäure in Eisessig fast quantitativ zu dem in gelben Nadeln kristallisierenden Dichinon abbauen. Offenbar werden hierbei ein Ring aufgespalten und zwei Kohlenstoffatome abgesprengt.

Dieses Dichinon scheint mit dem von *D. Radulescu* und *F. Barbulescu*² auf anderem Wege dargestellten 1,2-Benz-3,4-phthaloyl-anthrachinon (IV) identisch zu sein. Die Produkte haben fast denselben Schmelzpunkt (287° unkor. bzw. 285° unkor.²) und gleichen sich auch in einigen anderen Eigenschaften (Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure, Kristallfarbe, Kristallform). Die genannten Autoren geben an, daß durch reduzierende Acetylierung dieser Verbindung ein Diacetylderivat einer Furoverbindung VIII, bei der Zinkstaubdestillation ein Oxyd des Benz-naphth-anthracen IX entstehen soll. Mit diesen Befunden stehen allerdings die Ergebnisse der von uns durchgeführten analogen Versuche in Widerspruch. Die reduzierende Acetylierung unseres Dichinons liefert eine Tetraacetylverbindung (VI), die Zinkstaubdestillation einen in hellgelben Nadeln kristallisierenden Kohlenwasserstoff VII mit dem Schmp. 239 bis 240°.

Wie die für das Oxydationsprodukt angenommene Dichinonformel IV erwarten läßt, bildet sich bei der Umsetzung mit Hydrazin in siedendem Pyridin ein Azin, das in roten Nadeln kristallisiert (Schmp. 310 bis 311° unkor.) und dessen Analysenwerte gut mit den für die Formel V berechneten übereinstimmen.

Die Ergebnisse unserer Abbauprobe entscheiden demnach zugunsten der Formel II für den Ausgangskohlenwasserstoff. Das bei seiner Oxydation zunächst entstehende Chinon kann entweder eine Verbindung der Formel IIIa oder IIIb sein. Eine Ringaufsprengung kann bei der Bildung dieses Chinons noch nicht stattgefunden haben, da aus ihm durch Zinkstaubdestillation der Ausgangskohlenwasserstoff rückgebildet wird. Der weitere Abbau führt dann zum Dichinon IV, dessen Struktur durch das Azin V bewiesen erscheint. Aus IV läßt sich durch Zinkstaubdestillation der Kohlenwasserstoff VII, das 1,2-Benz-3,4-(2',3')-naphth-anthracen gewinnen.

Würde dem Ausgangskohlenwasserstoff die Formel I zukommen, müßte sein Abbau wohl wie der des 1,2-, 4,5-Dibenzpyrens verlaufen³ und über ein Chinon eine der Abbausäure dieses Kohlenwasserstoffes analoge Säure ergeben. Auch die Bildung eines Dichinons wäre bei einem Kohlenwasserstoff I schwer erklärbar.

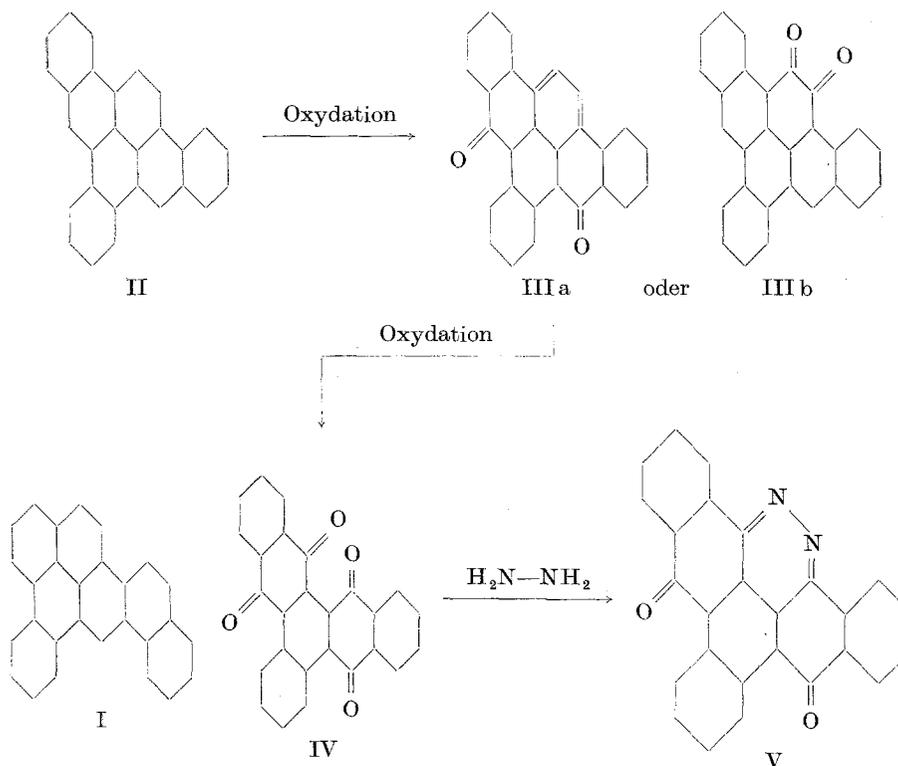
² Chem. Zbl. 1943 I, 623; Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry, Ser. III, Volume 14, Supplement, S. 799 s, Elsevier Publishing Company Amsterdam, 1951. Die Originalabhandlung ist uns leider nicht zugänglich.

³ A. Zinke und Mitarbeiter, Mh. Chem. 81, 783 (1950); 82, 348, 359, 480, 946 (1951).

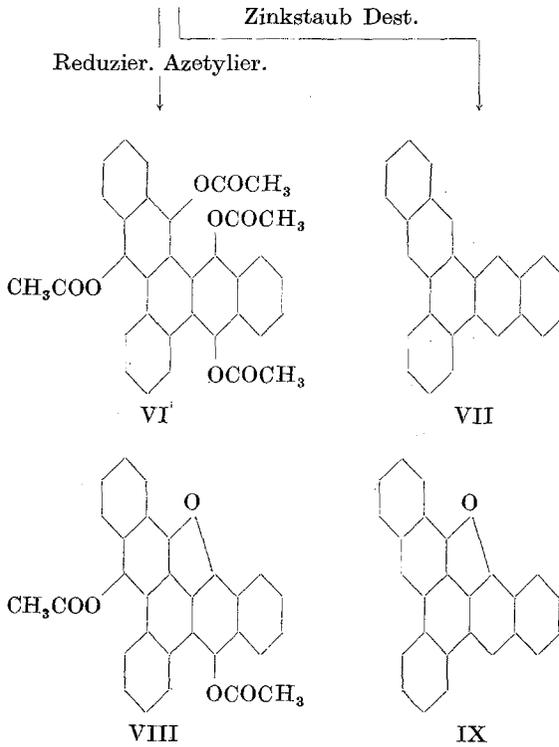
Radulescu und *Barbulescu* schreiben dem bei der reduzierenden Acetylierung ihres Dichinons erhaltenen Acetylderivat die Formel VIII, dem Zinkstaubdestillationsprodukt die Formel IX zu. Diese Annahme mag vielleicht dadurch zustande gekommen sein, daß diese Forscher nicht vollständig umgesetzte Produkte analysierten.

Ein Tribenzpyren II wurde schon von *E. Clar*⁴ beschrieben. Er erhielt es durch Dehydrierung des 9,10-Dibenzyl-oktahydro-anthrazens. *Clar* gibt für sein Produkt einen Schmp. von 297° unkor. an, in konz. Schwefelsäure soll es sich beim Erwärmen olivgrün lösen, die Lösung in Xylol blau fluoreszieren. Unser Kohlenwasserstoff löst sich in konz. Schwefelsäure bei vorsichtigem, schwachem Erwärmen zunächst grün mit roter Fluoreszenz; nach kurzer Zeit schlägt die Farbe über blau in violettrot mit grüner Fluoreszenz um. Der Schmp. liegt wesentlich höher als *Clar* angibt (322 bis 323° unkor. bzw. 331 bis 332° kor.). Vielleicht war das *Clarsche* Produkt noch mit Dibenzperylen verunreinigt, das nach seinen Angaben als Nebenprodukt bei seiner Synthese entsteht. Diese Annahme würde auch erklären, daß die Lösung des *Clarschen* Kohlenwasserstoffes in Xylol blau fluoresziert, während der von uns dargestellte sich ohne Fluoreszenz in diesem Mittel löst.

Formelübersicht.



⁴ J. chem. Soc. London 1949, 2168.



Experimenteller Teil.

1,2-Benz-3,4-phthaloyl-antrachinon IV.

Die Verbindung entsteht, wie oben erwähnt, als Nebenprodukt der Darstellung des Chinons III¹. Zur Isolierung verdünnt man nach Abtrennen des rotviolettten Chinons die Eisessigmutterlauge mit heißem Wasser und reinigt die in hellgelben Flocken abgeschiedene Substanz wie unten beschrieben. Ausbeute gering.

Mit wesentlich besserer Ausbeute erhält man es durch direkte Oxydation des Tribenzpyrens II mit Chromsäure in Eisessig:

Man oxydiert 1 g des Kohlenwasserstoffes in 50 ccm siedendem Eisessig durch Zutropfen einer Lösung von 10 g Chromsäureanhydrid in 100 ccm Eisessig. Nach 3stündigem Kochen läßt man erkalten, wobei sich das Dichinon in hellgelben, glitzernden Plättchen abscheidet. Ausbeute 0,5 g.

Auf analoge Art kann man das Dichinon auch aus dem Chinon III darstellen:

0,1 g Chinon III wird mit 10 ccm Eisessig unter Zutropfen einer Lösung von 0,5 g CrO₃ in 10 ccm Eisessig 2 Stdn. siedend oxydiert. Auch hier scheidet sich das Oxydationsprodukt in gelben, glitzernden Plättchen ab.

Zur Entfernung von Beimengungen läßt man zunächst die Lösung des Dichinons in Benzol durch eine Aluminiumoxydsäule fließen und kristallisiert das durch Einengen des Filtrats gewonnene Dichinon mehrmals aus Toluol um.

Gelbe Nadeln (aus Toluol) mit dem Schmp. 287° unkor., wenig löslich in kalten Benzolkohlenwasserstoffen und Eisessig, jedoch gut löslich in diesen Mitteln in der Siedehitze. Aus Eisessig scheidet es sich in glitzernden, gelben Plättchen ab. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orangerot, die Küpe orangefarben, beim Schütteln mit Luft scheidet sich das Dichinon wieder in gelben Flocken ab.

$C_{26}H_{12}O_4$ (388,4). Ber. C 80,40, H 3,12. Gef. C 80,35, H 3,26.

Azin V.

Eine siedende Lösung von 0,1 g Dichinon IV in 3 ccm Pyridin wird mit 0,5 g Hydrazinhydrat versetzt und nach 1stündigem Kochen die violettrote Reaktionsflüssigkeit mit verd. Salzsäure angesäuert. Das in violettroten Flocken abgeschiedene Azin wird zunächst durch Umküpen und dann durch Umkristallisieren aus Xylol gereinigt.

Dunkelrote Nadeln, Schmp. 310 bis 311° (unkorr.). In kalter konz. Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe, die beim Erhitzen in rotviolett umschlägt. Die Küpe ist kirschrot, durch Reoxydation scheidet sich das Azin nach Dunkelrotfärbung der Küpe in violettroten Flocken ab.

$C_{26}H_{12}O_2N_2$ (384,4). Ber. C 81,24, H 3,15, N 7,29. Gef. C 81,50, H 3,39, N 7,13.

Tetraacetylverbindung VI.

0,1 g feingepulvertes Dichinon wird mit 6 ccm siedendem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Zinkstaub und wasserfreiem Natriumacetat zur Reaktion gebracht. Die zunächst orangerote Flüssigkeit färbt sich hellgelb. Nach 1stündigem Sieden läßt man erkalten, wäscht mit Eisessig und dann mit heißem Wasser. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol erhält man die Tetraacetylverbindung in feinen, weißen Nadelchen, die sich beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen ab 250° verfärben und bei etwa 275° zersetzen.

In Toluol und Eisessig ist die Verbindung in der Kälte wenig, in der Hitze gut löslich. Die Lösungen in Toluol sind farblos, die in Eisessig gelb. Kalte konz. Schwefelsäure löst erst violettrot, die Lösung wird besonders beim Erwärmen rot. Durch Erhitzen mit alkohol. Lauge läßt sie sich leicht zum Dichinon verseifen.

$C_{34}H_{24}O_8$ (560,5). Ber. C 72,85, H 4,32. Gef. C 73,44, H 4,53.

1,2-Benz-3,4-(2',3')-naphth-anthracen VII.

Ein Gemenge von 0,5 g Dichinon IV mit der 20fachen Menge Zinkstaub wird in der üblichen Art im H_2 -Strom über Zinkbimsstein destilliert. Zur Reinigung wird das orangegelbe Destillat zunächst im CO_2 -Strom im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei etwa 200 bis 260° sublimiert, die Benzollösung der so erhaltenen gelben Nadeln durch eine Aluminiumoxydsäule geschickt, dann eingengt und die Abscheidung mehrmals aus Benzol umkristallisiert.

Hellgelbe Nadelchen, Schmp. 239 bis 240° (unkorr.). Der Kohlenwasserstoff ist in heißem Benzol und Toluol sehr leicht löslich, in kalter Schwefelsäure nicht, beim Erwärmen sehr leicht mit schwach rosa Farbe. Durch Natriumbichromat in siedendem Eisessig erfolgt Rückoxydation zum Dichinon (IV).

$C_{26}H_{16}$ (328,1). Ber. C 95,09, H 4,91. Gef. C 95,19, H 4,91.