

Organische Chemie
in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von
Hellmut Bredereck und Eugen Müller

2

Aromatische
Kohlenwasserstoffe

Polycyclische Systeme

Von

Dr.-Ing. Erich Clar

Privatlabor, Herrnskretschchen / Elbe

Mit 58 Abbildungen



Berlin
Springer-Verlag
1941

ISBN-13: 978-3-642-88906-6 e-ISBN-13: 978-3-642-90761-6
DOI: 10.1007/978-3-642-90761-6

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.
Copyright 1941 by Springer-Verlag OHG. in Berlin.
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1941**

Vorwort.

Die Chemie der aromatischen Kohlenwasserstoffe hat in den letzten 12 Jahren sehr große Fortschritte gemacht. Obwohl ich deshalb seit einiger Zeit daran dachte, eine übersichtliche Darstellung dieses Gebietes auszuarbeiten, wäre dieses Vorhaben nicht sogleich verwirklicht worden, hätte mich nicht Herr EUGEN MÜLLER aufgefordert, ein Buch über aromatische Kohlenwasserstoffe für die von HELMUT BREDERECK und EUGEN MÜLLER herausgegebene Sammlung „Organische Chemie in Einzeldarstellungen“ zu schreiben.

Der größte Wert wurde auf übersichtliche Anordnung des Stoffes gelegt, die durch eine neuartige Einteilung und durch eine vereinfachte Nomenklatur erleichtert wurde. Das Buch besteht aus einem allgemeinen und einem besonderen Teil und umfaßt die Literatur, soweit sie bis Ende 1940 im Chemischen Zentralblatt referiert worden ist. Der allgemeine Teil des Buches ist der gemeinsam vergleichenden Untersuchung der Eigenschaften aromatischer Kohlenwasserstoffe und den Theorien des aromatischen Bindungszustandes gewidmet. Da die letzteren noch mitten in der Entwicklung begriffen sind, wurden die experimentellen Tatsachen bei der vergleichenden Darstellung besonders hervorgehoben.

Der besondere Teil dieses Buches behandelt die einzelnen aromatischen Kohlenwasserstoffe in ihrer Darstellung in den Eigenschaften (nebst Wiedergabe des quantitativen Absorptionsspektrums), den Additions- und Substitutionsreaktionen, den Homologen, der Oxydation und in ihren biochemischen Eigenschaften. Die cancerogenen Wirkungen werden außerdem noch im allgemeinen Teil in einem besonderen Abschnitt zusammengefaßt.

Das vorliegende Buch ist nicht nur für den Organiker und Farbenchemiker geschrieben, es soll auch das Interesse des Krebsforschers erwecken, es soll ferner den Physiker mit den experimentellen Tatsachen bekannt machen, die in einer modernen Theorie des aromatischen Bindungszustandes berücksichtigt werden müssen.

Herrn EUGEN MÜLLER danke ich herzlich sowohl für die Anregung zu diesem Buch als auch für die Durchsicht des Manuskriptes und der Korrektur, an der sich auch Herr BREDERECK in dankenswerter Weise beteiligte. Ferner bin ich auch dem Verlag für die Berücksichtigung meiner Wünsche und für die schnelle Durchführung des Druckes zu Dank verpflichtet.

Herrnskretsch, Sudetenland, im Juni 1941.

E. CLAR.

Inhaltsverzeichnis

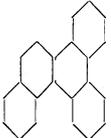
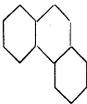
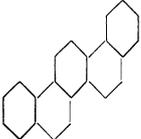
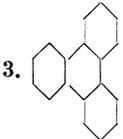
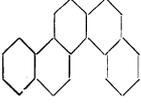
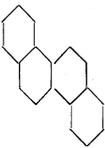
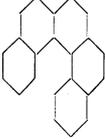
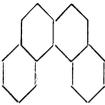
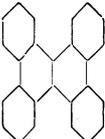
mit Formeln der Ringsysteme.

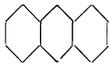
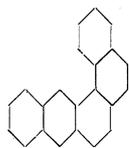
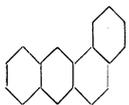
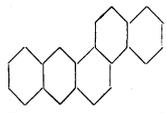
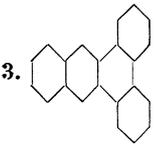
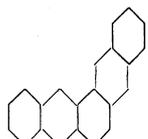
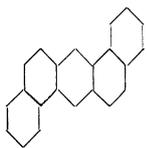
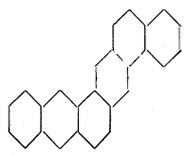
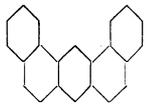
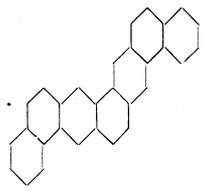
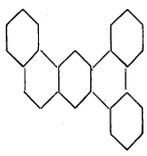
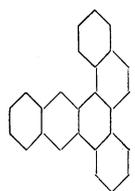
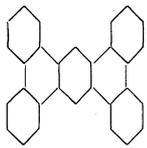
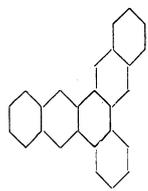
	Seite
Einleitung	1
Allgemeiner Teil.	
I. Die Nomenklatur der aromatischen Kohlenwasserstoffe . . .	4
II. Vergleiche über Konstitution und Eigenschaften aromatischer Kohlenwasserstoffe	9
1. Konstitution und Reaktivität	9
a) Halogenierung, Nitrierung, Hydrierung und einfache Additionen	9
b) Addition von Maleinsäure-anhydrid und Chinon	12
c) Photooxyde	15
d) Addition von Natrium	17
e) Keto-Enol-Tautomerie bei Phenolen	17
f) Chinone und Reaktivität	18
2. Konstitution und Farbe	19
3. Das Anellierungsverfahren zur Untersuchung der Absorptionsspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe	20
a) Der Anellierungseffekt	20
b) Schematische Darstellung des Anellierungseffektes	27
c) Der Einfluß der angularen Anellierung auf die <i>p</i> -Formen	30
d) Der Einfluß der angularen Anellierung auf die <i>o</i> -Formen	34
e) Zu <i>o</i> -Formen des Pyrens führende Anellierungen; <i>o'</i> -Formen zweiter Ordnung	36
f) Verwendung des Anellierungsverfahrens zur Ermittlung der Konstitution	38
g) Andere Formen bei Kohlenwasserstoffen mit dichterem Verschmelzung der Ringe	39
α) Pyren	39
β) Perylen	42
γ) Peropyren	42
h) Die Berechnung der Potentiale der Chinone aus den Ordnungszahlen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe nach dem Anellierungsverfahren	43
4. Konstitution und magnetische Eigenschaften aromatischer Kohlenwasserstoffe	46
5. Eine Deutung des Anellierungseffektes	50
6. Zur Frage der Stabilisierung von KEKULÉ-Formen	52
a) Der MILLS-NIXON-Effekt	52
b) Stabilisierung von KEKULÉ-Formen in der Naphthalin- und Anthracen-Reihe	53
c) Versuche zur Bestimmung der Lage von Doppelbindungen im Benzolkern durch Austauschversuche mit schwerem Wasser	55
III. Die quantenmechanische Behandlung der aromatischen C—C-Bindung	57
1. HÜCKEL'S abgeschlossene Gruppe von 6 Elektronen	57
2. Das Näherungsverfahren von L. PAULING	60
3. Mesomerie und Bindungsgrad	61

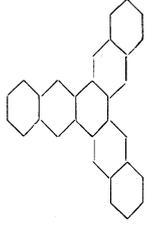
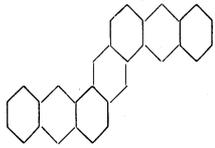
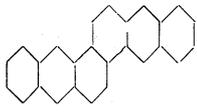
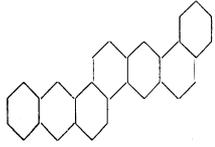
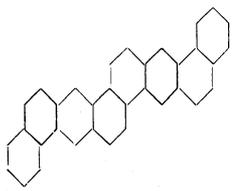
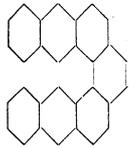
	Seite
IV. Ein Überblick über die Theorien	62
V. Cancerogene Eigenschaften aromatischer Kohlenwasserstoffe	64
VI. Allgemeine Darstellungsmethoden aromatischer Kohlenwasserstoffe	73
1. Die Zinkstaubdestillation	73
2. Die Zinkstaubschmelze	74
3. Dehydrierungen	76
4. Pyrokondensationen und Dehydrierungen	79
5. Pyrolysen <i>o</i> -methylierter aromatischer Ketone	80
6. Ringschlüsse und Dehydrierungen durch Aluminiumchlorid	81
7. Synthesen mit Phthalanhydrid	83
8. Synthesen mit Bernsteinsäure-anhydrid	85
9. Ringschlüsse von Stilbenderivaten	86
10. Die Verarbeitung von Steinkohlenteer	87

Besonderer Teil.

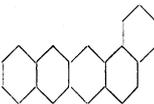
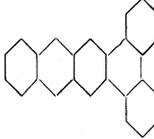
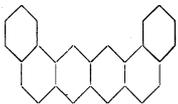
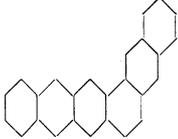
A. *kata*-Kondensierte Kohlenwasserstoffe.

	Seite		Seite
I.  Benzol	88		
II. Kohlenwasserstoffe, die höchstens zwei linear kondensierte Benzolringe enthalten	93		
1.  Naphthalin	93	6.  1,2-Benzchrysen	113
2.  Phenanthren	97	7.  Picen	114
3.  Triphenylen	102	8.  5,6-Benzchrysen	116
4.  Chrysen	104	9.  3,4,5,6-Dibenzphenanthren	117
5.  3,4-Benzphenanthren	110	10.  1,2,7,8-Dibenzchrysen	120

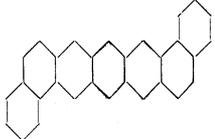
	Seite		Seite
III. Kohlenwasserstoffe, die drei linear kondensierte Benzolringe enthalten 120			
1. 	120	8. 	149
Anthracen	120	1.2-Benztetraphen	149
2. 	130	9. 	150
Tetraphen	130	3.4-Benztetraphen	150
3. 	139	10. 	152
1.2,3.4-Dibenzanthracen	139	Pentaphen	152
4. 	142	11. 	155
1.2,5.6-Dibenzanthracen	142	3.4-Benzpentaphen	155
5. 	146	12. 	156
1.2,7.8-Dibenzanthracen	146	3.4,9.10-Dibenzpentaphen	156
6. 	148	13. 	158
1.2,3.4,5.6-Tribenzanthracen	148	1.2,5.6-Dibenztetraphen	158
7. 	149	14. 	159
1.2,3.4,5.6,7.8-Tetrabenzanthracen	149	6.7-Benzpentaphen	159

	Seite
15. 	
Naphtho-[2'.3':6.7]-pentaphen	160
16. 	
Naphtho-[2'.3':3.4]-pentaphen	162
17. 	
Anthraceno-[2'.1':1.2]-anthracen	163
18. 	
Anthraceno-[2'.1':8.9]-tetraphen	165
19. 	
Tetrapheno-[9'.8':8.9]-tetraphen	166
20. 	
Anthraceno-[1'.2':1.2]-tetraphen	166

IV. Kohlenwasserstoffe, die vier linear kondensierte Benzolringe enthalten 167

1. 	
Tetracen	167
2. 	
Iso-pentaphen	175
3. 	
1.2, 3.4-Dibenz-tetracen	177
4. 	
1.2, 9.10-Dibenz-tetracen	178
5. 	
Hexaphen	180

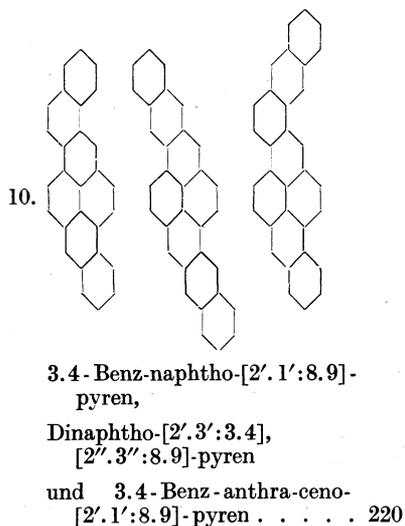
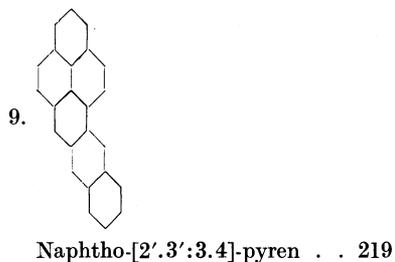
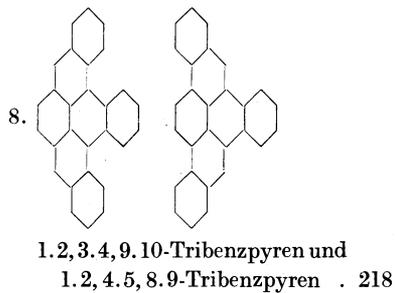
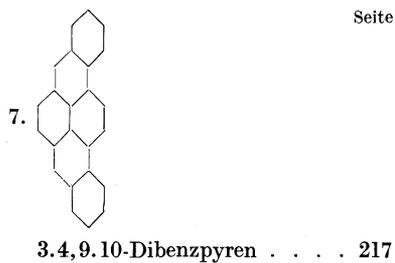
V. Kohlenwasserstoffe, die fünf linear kondensierte Benzolringe enthalten 181

1. 	
Pentacen	181
2. 	
1.2, 8.9-Dibenz-pentacen	189
und	
	
1.2, 10.11-Dibenz-pentacen	189

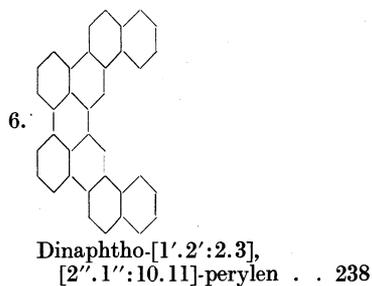
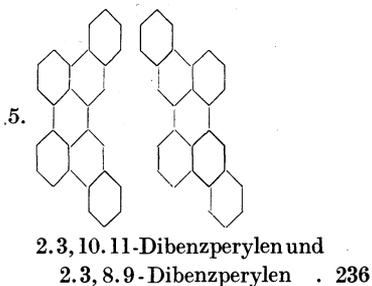
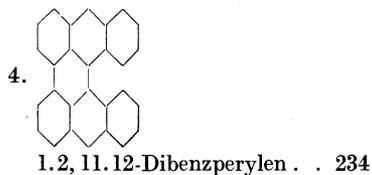
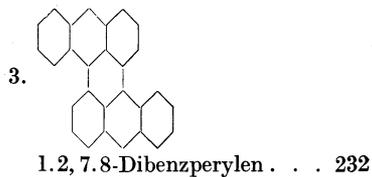
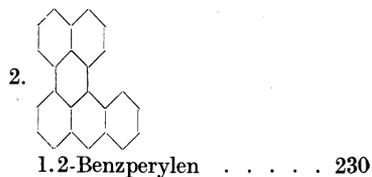
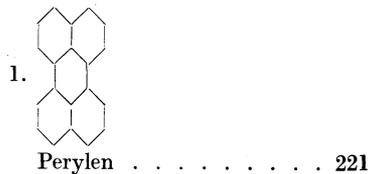
	Seite		Seite
3.			
		1.14,7,8-Dibenzpentacen . . .	190
4.			
		1.14,3,4,7,8,10,11-Tetrabenzpentacen . . .	191
5.			
		1.2,3,4,8,9,10,11-Tetrabenzpentacen . . .	191
		VI. Kohlenwasserstoffe, die sechs linear kondensierte Benzolringe enthalten . .	192
		1.	
		Hexacen	192
		2.	
		5,6,13,14-Dibenzhexacen	194
		VII. Kohlenwasserstoffe, die sieben linear kondensierte Benzolringe enthalten . .	194
		Heptacen	194
		VIII. Kohlenwasserstoffe, die acht linear kondensierte Benzolringe enthalten . .	196
		Oktacen	196

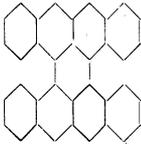
B. *peri*-Kondensierte Kohlenwasserstoffe.

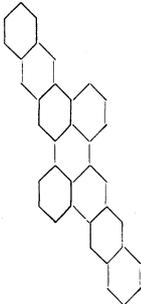
	Seite		Seite
I. Kohlenwasserstoffe, die sich vom Pyren ableiten	196		
1.			
Pyren	196	4.	
		1.2,3,4-Dibenzpyren	212
2.		5.	
1,2-Benzpyren	206	1,2,6,7-Dibenzpyren	214
3.		6.	
3,4-Benzpyren	208	3,4,8,9-Dibenzpyren	215

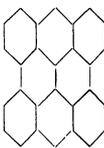


Seite
II. Kohlenwasserstoffe, die sich vom Perylen ableiten 221

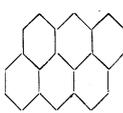


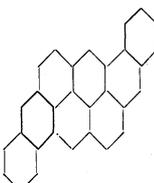
7.		Seite
	1, 2, 5, 6, 7, 8, 11, 12-Tetra- benzperylen	239

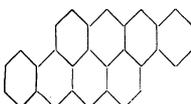
8.		Seite
	Dinaphtho-[2'.3':2.3], [2''.3'':8.9]-perylen	240

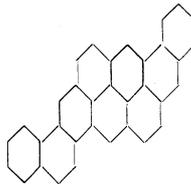
9.		Seite
	<i>meso</i> -Naphthodanthren	241

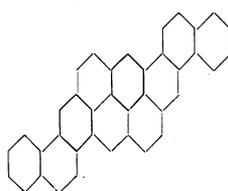
III. Kohlenwasserstoffe, die sich vom Anthanthren ableiten 242

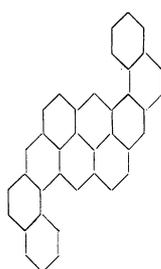
1.		Seite
	Anthanthren	242

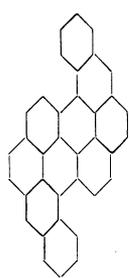
2.		Seite
	1, 2, 7, 8-Dibenzanthanthren	244

3.		Seite
	2, 3, 8, 9-Dibenzanthanthren	246

4.		Seite
	1, 2-Benz-naphtho- [2'.1':7.8]-anthanthren	247

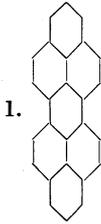
4.		Seite
	Dinaphtho-[2'.1':1.2], [2''.1'':7.8]-anthanthren	247

4.		Seite
	Dinaphtho-[1'.2':1.2], [1''.2'':7.8]-anthanthren	247

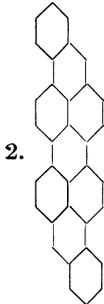
5.		Seite
	Dinaphtho-[1'.3':12.1], [1''.3'':6.7]-anthanthren	248

IV. Kohlenwasserstoffe, die sich vom Peropyren ableiten . . . 249

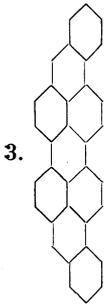
Seite



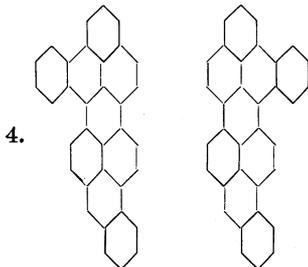
Peropyren 249



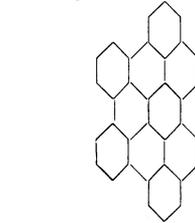
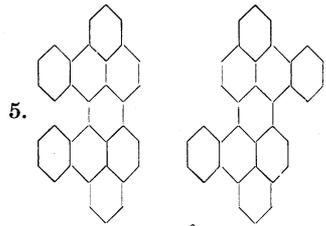
1,2,8,9-Dibenz-peropyren . 251



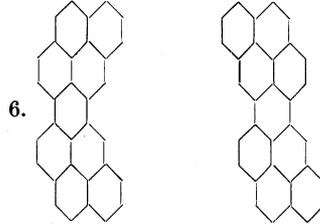
1,2,9,10-Dibenz-peropyren 254



1,2,6,7-Dibenz-peropyren und 1,2,11,12-Dibenz-peropyren 256



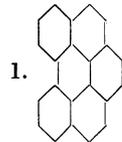
4,5,6,7 - Dibenz - peropyren, 4,5,11,12 - Dibenz - peropyren u. 4,10,4',10' - Dibenz - meso - naphthodianthren . 257



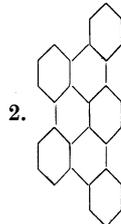
1,14,10,11 - Dibenz - peropyren oder 1,14,7,8 - Dibenz - peropyren 258

V. Kohlenwasserstoffe, in denen ein Benzolring mit fünf benachbarten Benzolringen kondensiert ist 259

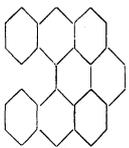
Seite

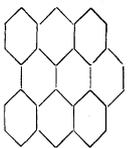


1,12-Benzperylen 259

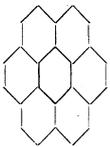


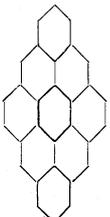
1,12,2,3,10,11-Tribenzperylen 261

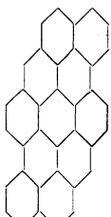
	Seite
3. 	
1.12, 5.6, 7.8-Tribenzperylene	261

4. 	
<i>meso</i> -Anthrodianthren . . .	262

VI. Kohlenwasserstoffe, in denen ein Benzolring mit sechs benachbarten Benzolringen kondensiert ist 263

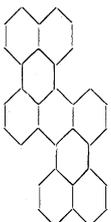
1. 	
Coronen	263

2. 	
2.3, 8.9-Dibenz-coronen . . .	264

	Seite
3. 	
Dinaphtho-[1'.8'.7':1.2.3], [1'',8'',7'':7.8.9]-coronen	266

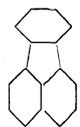
VII. Kohlenwasserstoffe, die durch Kondensation von zwei Perylen-Ringsystemen entstanden sind 266

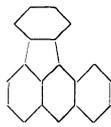
1. 	
Rhodacen und Chalkacen . . .	266

2. 	
1.9, 5.10-Di-[<i>peri</i> -naphthylen]-anthracen	268

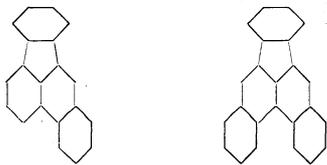
C. *peri*-Kondensierte Kohlenwasserstoffe aus sechsgliedrigen und fünfgliedrigen Ringen, in denen an kein C-Atom mehr als ein H-Atom gebunden ist.

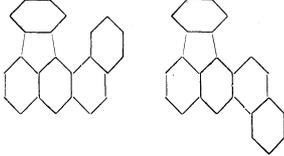
I. Kohlenwasserstoffe, die einen fünfgliedrigen Ring enthalten Seite 269

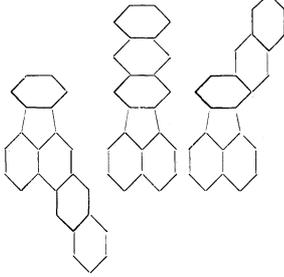
1. 	
Fluoranthen	269

2. 	
2.3-Benz-fluoranthen . . .	273

	Seite
3. 	
2.3, 6.7-Dibenz-fluoranthen . . .	273

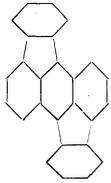
4. 	
3.4-Benz-fluoranthen und 3.4, 5.6-Dibenz-fluoranthen . . .	274

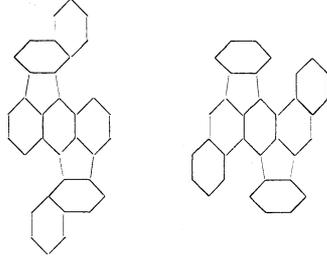
5.		Seite
	<p>Naphtho-[1'. 2' : 2. 3]-fluoranthren und Naphtho-[2'. 1' : 2. 3]-fluoranthren</p>	274

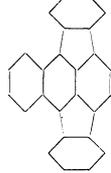
6.		
	<p>Naphtho-[2'. 3' : 3. 4]-fluoranthren, Naphtho-[2'. 3' : 11. 12]-fluoranthren, Naphtho-[2'. 3' : 12. 13]-fluoranthren und Dinaphtho-fluoranthene</p>	275

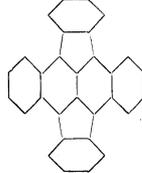
II. Kohlenwasserstoffe, die zwei füngliedrige Ringe enthalten 277

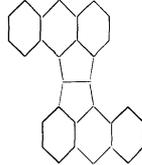
1.		
	<p>11. 12-[<i>peri</i>-Naphthylen]-fluoranthren</p>	277

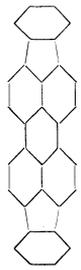
2.		
	<p>Rubicen</p>	278

3.		Seite
	<p>1. 2, 8. 9-Dibenz-rubicen und 6. 7, 13. 14-Dibenz-rubicen</p>	279

4.		
	<p>Iso-rubicen</p>	280

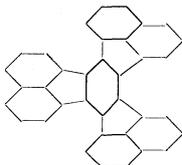
5.		
	<p>5. 6, 11. 12-Di-<i>o</i>-phenylentetracen</p>	281

6.		
	<p>Aceanthreno-[2'. 1' : 1. 2]-aceanthren</p>	282

7.		
	<p>Periflanthen</p>	284

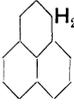
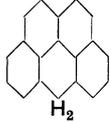
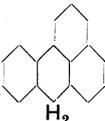
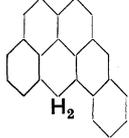
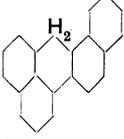
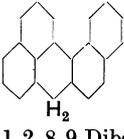
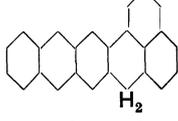
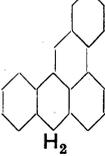
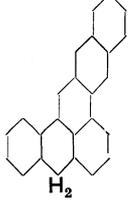
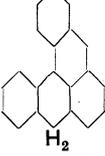
Seite

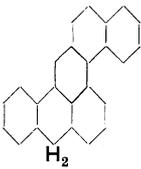
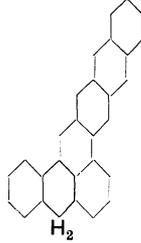
**III. Kohlenwasserstoffe, die drei
fünfgliedrige Ringe enthalten** 285



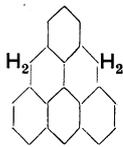
Dekacylen 285

**D. *peri*-Kondensierte Kohlenwasserstoffe aus sechsgliedrigen Ringen, in denen
ein C-Atom mit zwei H-Atomen verbunden ist.**

	Seite		Seite
1. 	287	7. 	305
2. 	291	8. 	307
3. 	300	9. 	307
4. 	301	10. 	308
5. 	302	11. 	309
6. 	304		

	Seite		Seite
 <p>12.</p>		 <p>13.</p>	
<p>Phenanthreno-[4'.2':1.9]- anthren 310</p>		<p>Tetraceno-[1'.3':1.9]-anthren . 310</p>	

E. *peri*-Kondensierte Kohlenwasserstoffe aus sechsgliedrigen Ringen, in denen zwei C-Atome mit je zwei H-Atomen verbunden sind.

	Seite
 <p>1.</p>	
<p>2,3,5,6-Dibenz-1,7-dihydro-pyren 311</p>	<p>311</p>

Namenverzeichnis 313

Patentverzeichnis 319

Abkürzungen.

- A. = Liebig's Annalen der Chemie.
- A. ch. = Annales de Chemie et de Physique.
- Acta physicochim. URSS. = Acta Physicochimica URSS.
- Amer. J. Cancer = American Journal of Cancer.
- Am. Soc. = Journal of the American Chemical Society.
- Annali Chim. appl. = Annali di Chimica Applicata.
- Ann. Phys. = Annalen der Physik.
- Ang. Ch. = Zeitschrift für Angewandte Chemie.
- Arch. f. exper. Path. = Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
- Arch. f. klin. Chirurgie = Archiv für Klinische Chirurgie.
- Arch. d. Sci. biol. = Archives des Sciences Biologiques (Moskau).
- Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. = Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei, Rendiconti.
- B. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
- Ber. Gynäkologie u. Geburtshilfe = Berichte für Gynäkologie und Geburtshilfe.
- Biochemical Journ. = Biochemical Journal.
- Biochimica e Ter. sper. = Biochimica e Terapeutica sperimentale.
- Bl. = Bulletin de la Société Chimique de France.
- Brit. med. Journ. = British Medical Journal.
- Bull. chem. Soc. Japan = Bulletin of the Chemical Society of Japan.
- Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres = Bulletin international de l'Académie Polonaise et des Lettres.
- C. = Chemisches Zentralblatt.

- Ch. N. = Chemical News.
 Chem. and Ind. = Chemistry and Industry.
 Chemiker-Zeitung = Chemiker-Zeitung.
 Chem. Rev. = Chemical Review.
 Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. = Chemisches Journal, Serie A, Journal für allgemeine Chemie.
 Chem. Week. = Chemisch Weekblad.
 Chim. e Ind. (Milano) = Chimica e Industria (Milano).
 Chim. et Ind. = Chimie et Industrie (Paris).
 C. r. = Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
 C. r. Soc. Biol. (Paris) = Comptes rendus de la Société de Biologie.
 Current Sci. = Current Science.
 Dtsch. med. Wochenschrift = Deutsche Medizinische Wochenschrift.
 Gann. = Gann. Japanese Journal of Cancer Research.
 G. Chim. ind. appl. = Giornale di Chimica Industriale ed Applicata.
 Gazz. chim. ital. = Gazzetta Chimica Italiana.
 H. = Hoppe-Seylers Zeitschrift für Physiologische Chemie.
 Helv. = Helvetica Chimica Acta.
 Jber. Chem. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
 J. biol. Chemistry = Journal of Biological Chemistry.
 J. chem. Phys. = Journal of Chemical Physics.
 J. Chim. gén. (Russ.) = Journal de Chimie Générale.
 J. Chim. phys. = Journal de Chimie physique.
 J. org. Chemistry = Journal of Organic Chemistry.
 J. Path. Bact. = Journal of Pathology and Bacteriology.
 J. phys. Chem. = Journal of Physical Chemistry.
 Journ. Phys. Rad. = Journal de Physique et le Radium.
 J. pr. = Journal für praktische Chemie.
 J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) = Journal of the Society of Chemical Industry Japan, Suppl.
 J. russ. physik.-chem. Ges. = Journal der Russischen Physikalisch-Chemischen Gesellschaft.
 Klin. Wschr. = Klinische Wochenschrift.
 Mh. Chem. = Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften.
 Mitteil. mediz. Fakultät Kais. Univ. Tokyo = Mitteilungen der medizinischen Fakultät der Kaiserlichen Universität in Tokyo.
 Nature = Nature (London).
 Naturwiss. = Naturwissenschaften.
 Org. Syntheses = Organic Syntheses.
 Österr. Chemiker-Ztg. = Österreichische Chemiker-Zeitung.
 Ph. Ch. = Zeitschrift für Physikalische Chemie.
 Physik. Z. = Physikalische Zeitschrift.
 Proc. Roy. Soc. London = Proceedings of the Royal Society (London).
 R. = Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.
 R. Ist. Lombardo Sci. Lettre, Rend. = Reale Istituto Lombardo di Scienze e Lettere, Rendiconti.
 Roczniki Chem. = Roczniki Chemje.
 Schweizer med. Wschr. = Schweizer medizinische Wochenschrift.
 Science = Science.
 Sci. Progr. = Science Progress.
 Soc. = Journal of the Chemical Society, London.
 Trans. Faraday Soc. = Transactions of the Faraday Society.
 Trans. Jap. path. Soc. = Transactions of the Japanese Pathological Society.
 Veröff. d. Berliner Akad. f. ärztliche Fortbildung = Veröffentlichungen der Berliner Akademie für ärztliche Fortbildung.
 Virchows Arch. = Virchows Archiv.
 Z. El.Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
 Z. Krebsforsch. = Zeitschrift für Krebsforschung.
 Z. Phys. = Zeitschrift für Physik.

Einleitung.

Als FARADAY 1825 das *Benzol* im komprimierten Ölgas entdeckte, konnte sich wohl niemand denken, welche Bedeutung dieser einfachste aromatische Kohlenwasserstoff später noch erlangen würde. Nachdem MITSCHERLICH Benzol auch aus natürlicher *Benzoessäure* gewinnen konnte, gelang es A. W. HOFMANN und MANSFIELD 1848 im Steinkohlenteer ein in größten Mengen vorhandenes Ausgangsmaterial zu seiner Darstellung aufzufinden. Die Bedeutung des Benzols und damit auch die des Steinkohlenteeres zeigte sich bald, als es gelang, *Nitrobenzol* zu *Anilin* zu reduzieren, das schon von UNVERDORBEN aus dem natürlichen *Indigo* durch trockene Destillation erhalten worden war.

GRAEBE und LIEBERMANN fanden, daß auch der Grundkohlenwasserstoff des natürlichen *Alizarins* im Steinkohlenteer enthalten ist, denn es gelang ihnen, *Alizarin* durch Zinkstaubdestillation zum *Anthracen* zu reduzieren, das bereits DUMAS und LAURENT aus Teer isoliert hatten. Als durch diese und andere Beispiele die Bedeutung des Teeres als Ausgangsmaterial zur Darstellung wichtiger Natur- und Kunstprodukte erwiesen worden war, begann die Zeit seiner industriellen Verwertung und seiner intensiven wissenschaftlichen Untersuchung, die bis in unsere Tage noch nicht abgeschlossen ist. Erst in jüngster Zeit haben J. W. COOK, HEWETT und HIEGER das *1.2-Benzopyren* aus Teerpech isoliert und gezeigt, daß dieser Kohlenwasserstoff für die krebserregenden Eigenschaften des Steinkohlenteeres verantwortlich zu machen ist.

Während in den Anfängen der Chemie der aromatischen Substanzen die meisten Chemiker mit der Darstellung neuer Verbindungen beschäftigt waren und das imposante Gebäude der *Farbenchemie* zu errichten begannen, war es AUGUST KEKULÉ mehr darum zu tun, die *aromatischen Verbindungen in ihrem Wesen zu verstehen und den ihnen gemeinsamen Kern des Benzols in seiner Struktur zu erkennen*. Die Lösung des Problems gelang dem unvergleichlichen Meister der Strukturchemie auf intuitivem Wege durch Aufstellung der bekannten *Sechseckformel*, nachdem sich ihm die Verkettung der C-Atome in den aliphatischen Verbindungen in gleicher Weise offenbart hatte.

Die KEKULÉsche *Sechseckformel des Benzols*, die eine außerordentliche Entwicklung der Chemie der aromatischen Verbindungen hervorrief, ist in jüngerer Zeit durch die Strukturuntersuchungen mittels Röntgenstrahlen nicht nur des Benzols, sondern auch der kondensierten Kohlenwasserstoffe und des *Graphits* direkt bewiesen worden. Hinsichtlich der Verteilung der Doppelbindungen im Benzolkern sind, zu meist von KEKULÉ'S Schülern, verschiedene Formeln vorgeschlagen

worden. Meist sollte mit ihnen das Nichtvorhandensein zweier *ortho*-Isomere erklärt werden, eine Tatsache, die KÉKULÉ später durch Annahme einer Oszillation der alternierenden Doppelbindungen berücksichtigte. Wenn auch neuere Untersuchungen mit physikalischen Methoden ergeben haben, daß Benzol symmetrischer ist, als einer Formel mit starren, abwechselnden Doppel- und Einfachbindungen entspricht, so scheint doch hier das letzte Wort noch nicht gesprochen zu sein¹.

Während früher aromatische Kohlenwasserstoffe meist nur als Zwischenprodukte besonders der Farbstoffe interessierten, sind in den letzten Jahren in zunehmendem Maße Synthesen kondensierter Kohlenwasserstoffe ausgeführt worden, teils um sie auf *krebserregende Eigenschaften* zu prüfen, teils um an ihnen *Strukturprobleme* zu studieren. Da durch die neueren Arbeiten besonders von J. W. COOK und L. F. FIESER eine große Anzahl neuer mehrkerniger Kohlenwasserstoffe bekannt geworden sind, ergibt sich jetzt die Möglichkeit einer *vergleichenden Untersuchung*, die vor allem die *Gesetzmäßigkeiten* zeigen soll, die sich bei *verschiedener Anordnung der Benzolkern*e in mehrkernigen Systemen ergeben.

Die *vergleichende Untersuchung* der Typen in der aliphatischen Chemie hat zum Aufbau der Strukturlehre geführt, und man wird erwarten können, daß das gleiche Verfahren auch bei der Ermittlung der *Feinstruktur der Aromaten* sich bewähren wird. Ein derartiger Vergleich setzt aber mehrere Objekte voraus. Es ist daher nicht verwunderlich, daß nicht schon früher damit begonnen wurde, denn die wenigen bekannten aromatischen Ringsysteme konnten einer vergleichenden Untersuchung nicht genügen. Nachdem in den letzten Jahren zahlreiche neue kondensierte Kohlenwasserstoffe dargestellt worden sind, ist heute diese Möglichkeit gegeben. Die ersten Erfolge der gemeinsamen Betrachtungsweise sind vorhanden, weitere sind zu erwarten.

Die *moderne Atomtheorie* hat bei der Deutung des Wesens der anorganischen, insbesondere der *polaren Verbindungen* sehr große Erfolge aufzuweisen gehabt. Hier ist eine Rückkehr in die Vorstellungswelt von BERZELIUS unverkennbar. Etwas schwieriger hat es die *moderne Quantenmechanik* beim Eindringen in das Gebiet der *organischen Chemie*, denn die mathematische Behandlung der Wechselwirkung der Elektronen von mehreren unpolaren Bindungen ist keineswegs einfach und oft praktisch undurchführbar. Man muß sich hier mit *Näherungsverfahren* begnügen, bei denen der Begriff der *Resonanz* oder besser *Mesomerie* eine große Rolle spielt. Er ist wesensverschieden von dem der *Elektronenisomerie* oder *Valenztautomerie*, denn die mesomeren Grenzanordnungen haben keine bestimmte Energie und keine zeitliche Existenz, sie sind vielmehr fiktiv und nur rein rechnerisch im *Grundzustand*e eines Kohlenwasserstoffes zu einem gewissen Betrage enthalten.

Von den *quantenmechanischen Näherungsverfahren* haben die von E. HÜCKEL und L. PAULING entwickelten die größte Bedeutung erlangt. Mit ihrer Hilfe konnte bereits in einigen Fällen annähernd quantitative

¹ Vgl. hierzu EUGEN MÜLLER, Bd. I dieser Sammlung, Neuere Anschauung der organischen Chemie, S. 170.

Übereinstimmung zwischen der neuen Theorie und den experimentell ermittelten Werten der *Verbrennungs-* und *Hydrierungswärmen* einiger ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe erzielt werden.

Die Schwierigkeiten der quantenmechanischen Näherungsverfahren liegen in den in ihren Auswirkungen schwer zu übersehenden Vereinfachungen und Vernachlässigungen, welche die praktische Durchführbarkeit der mathematischen Behandlung erzwingt. Man kann daher auch vorerst nicht erwarten, daß die neue Theorie ein einfaches Rechenverfahren wird liefern können, mit dem der Organiker die wichtigsten Probleme seiner Wissenschaft, z. B. das der Zusammenhänge von Farbe und Konstitution allgemein behandeln könnte.

Es ist zweifellos ein großer Fortschritt, wenn durch die Anwendung des Begriffes der *Mesomerie* zahlreiche Reaktionen erklärt werden können, für die nach den starren klassischen Formeln keine Deutung möglich war. Wenn sich die klassischen Formeln im Laufe der Zeit als zu starr und eng im Ausdruck erwiesen haben, so könnte vielleicht der Kritiker die mesomeren Formeln in ihrer heutigen Gestalt zu umfassend finden, d. h. daß dem chemischen Geschehen manchmal ein zu großer Rahmen gegeben wird. Eine vollkommener Deutung des aromatischen Zustandes wird nicht nur angeben müssen, was unter bestimmten Umständen geschehen kann, sondern auch was nicht eintreten wird.

In einigen Arbeiten der jüngsten Vergangenheit deutet sich bereits eine neue Richtung der Forschung an, die auf eine *Einschränkung* und *strengere Fassung* der *Mesomeriemöglichkeiten* abzielt. Bei vielen aromatischen Verbindungen werden einzelne Grenzanordnungen nicht und andere nur in untergeordnetem Maße auftreten. In der Aufklärung dieser Verhältnisse wird wohl der Schwerpunkt der künftigen Forschung liegen. Erst danach werden sich in vielen Fällen bestimmtere Vorausagen über Reaktionen und Reaktivitäten machen lassen.

Wenn im allgemeinen Teil dieses Buches die derzeit bekannten aromatischen Kohlenwasserstoffe *gemeinsam vergleichend* behandelt werden, so geschieht dies in der Meinung, daß eine vergleichende Untersuchung weiterführen wird, als eine noch so genaue Einzelbetrachtung. Für diesen Teil sei ein Satz aus KÉKULÉ'S *Lehrbuch* der organischen Chemie das *Leitmotiv*:

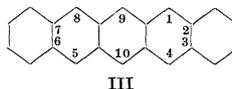
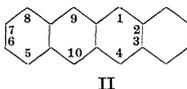
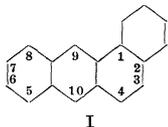
„*Es muß allerdings für eine Aufgabe der Naturforschung gehalten werden, die Konstitution der Materie, also wenn man will, die Lagerung der Atome zu ermitteln; dies kann aber gewiß nicht durch Studium der chemischen Metamorphosen, vielmehr nur durch vergleichendes Studium der physikalischen Eigenschaften der bestehenden Verbindungen erreicht werden.*“

Allgemeiner Teil.

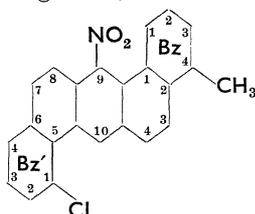
I. Die Nomenklatur der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Während die Bezeichnung der Benzol- und Naphthalinderivate einfach und eindeutig ist, und hier nicht näher erläutert zu werden braucht, vergingen Jahrzehnte, ehe sich eine einigermaßen brauchbare Nomenklatur der kondensierten Ringsysteme durchsetzen konnte.

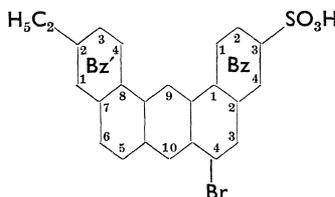
So wurden zunächst die mehrkernigen Ringsysteme als Verschmelzungen kleinerer Ringsysteme aufgefaßt, von denen je zwei einen Benzolring gemeinsam haben. Der Kohlenwasserstoff der Formel I wurde z. B. von ELBS mit *Naphthanthracen*, der lineare Kohlenwasserstoff II aber von GABRIEL und LEUPOLD willkürlich mit *Naphthacen* bezeichnet. Das 5kernige System III erhielt den Namen *Dinaphthanthracen*.



Demgegenüber bedeutet der SCHOLLSche *Nomenklaturvorschlag*¹ einen wesentlichen Fortschritt. Die kondensierten Kohlenwasserstoffe werden nach SCHOLL als Abkömmlinge einfacherer Ringsysteme, die schon einen *Trivialnamen* haben, betrachtet, auf die weitere Benzolkern „aufgetropft“ werden, wodurch *Benzo-Derivate* entstehen. Die Stelle der *Verschmelzung* wird durch Ziffern gekennzeichnet, die durch die bisherige Bezifferung des Grundringsystems gegeben sind. I ist demnach *1.2-Benzanthracen*, II *2.3-Benzanthracen* und III *2.3.6.7-Dibenzanthracen*. Statt der Ziffern können auch die Abkürzungen *lin(ear)* oder *ang(ular)* vorgesetzt werden; also für I *ang.-Benzanthracen* und für II die Bezeichnung *lin.-Benzanthracen*. Die Bezifferung im Benzokern beginnt mit jenem C-Atom, das sich an das niedriger bezifferte C-Atom des Anthracenkernes anschließt. Vor die Ziffern im Benzokern wird „Bz“ gesetzt, z. B.:



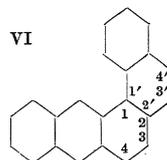
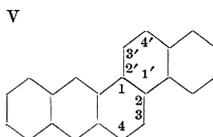
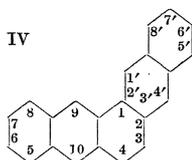
9-Nitro-Bz 4-methyl-Bz' 1-chlor-
1,2, 5,6-dibenzanthracen



4-Brom-Bz' 2-äthyl-1,2, 7,8-dibenz-
anthracen-Bz-3-sulfonsäure

¹ SCHOLL, R.: B. **44**, 1662 (1911).

Soweit nur Benzolkerne als Pfröpflinge in Frage kommen, hat sich das System bewährt. Hingegen wird es unklar, sobald Naphtho-Reste verwendet werden, da es wegen der Ungleichwertigkeit der Sechseckseiten dieses Restes beim Verschmelzen mit dem Grundringsystem nicht eindeutig ist. So lassen sich die folgenden *1.2-Naphtho-anthracene* nicht klar unterscheiden.



Naphtho-[2', 3' : 1. 2]-anthracen Naphtho-[2', 1' : 1. 2]-anthracen Naphtho-[1', 2' : 1. 2]-anthracen

Hier hat erst das Nomenklatorsystem von R. STELZNER und H. KUH¹ Klarheit gebracht. Hinsichtlich der Verschmelzung der Ringsysteme wird SCHOLLS *Nomenklatur* beibehalten. Verschieden ist jedoch die Bezifferung des Pfröpfings, die dieselbe bleibt wie vor der Verschmelzung. Sie wird so gewählt, daß möglichst niedrige Ziffern an die zwischen Grundringsystem und Pfröpfling liegenden C-Atome kommen. Dadurch wird es möglich, die Stelle der Verschmelzung durch die in Klammer stehenden Ziffern eindeutig zu kennzeichnen. Vgl. IV, V, VI. Die Ziffern im 1. Pfröpfing erhalten einen Akzent, die im etwa vorhandenen 2. bekommen 2 Akzente usw. Dieselbe Bezifferung empfiehlt sich auch wegen ihrer Einfachheit bei Benzokernen.

Das Nomenklatorsystem von STELZNER und KUH gestattet die eindeutige Bezeichnung auch von komplizierten, mehrfach verzweigten, aromatischen Kohlenwasserstoffen. Allerdings werden die Bezeichnungen oft so kompliziert, daß selbst ein Spezialist auf diesem Gebiet sich ohne Strukturformel kaum ein Bild von solchen Verbindungen machen kann. Da die Entwicklung noch gar nicht abzusehen ist und die experimentellen Möglichkeiten zur Darstellung immer größerer Ringsysteme noch nicht erschöpft zu sein scheinen, erhebt sich die Frage, ob es nicht möglich sei, in den Bezeichnungen Vereinfachungen eintreten zu lassen. Wenn dies ohne Änderung des klaren Verschmelzungsprinzips von STELZNER und KUH geschehen soll, so muß sich ein neuer Vorschlag auf jene Grundringsysteme beschränken, von denen sich die kondensierten Ringsysteme durch Anellierung ableiten.

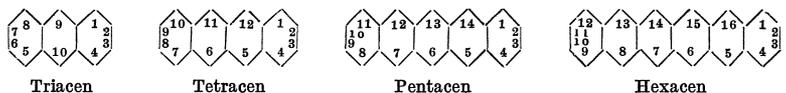
Eine solche Ergänzung des bisherigen Nomenklatorsystems ist von E. CLAR² vorgeschlagen worden. Werden die Grundringsysteme, die auch als „Elemente“ der aromatischen Chemie aufzufassen sind, systematisch benannt wie die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, so sind große Vereinfachungen durchführbar.

Schon früher sind in einzelnen Fällen linear gebaute Kohlenwasserstoffe nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Ringe bezeichnet worden. Diese linearen Kohlenwasserstoffe, die die Gruppenbezeichnung „*Acene*“

¹ Literaturregister der Organ. Chem. **3**, 21 usw. (1921).

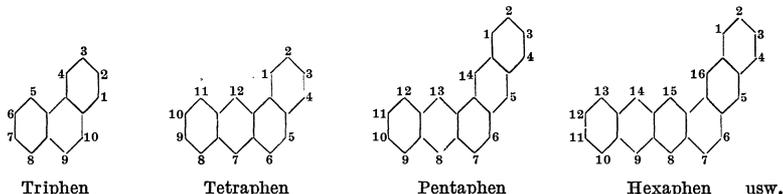
² CLAR, E.: B. **72**, 2137 (1939).

erhalten, werden den Namen nach nicht mehr als aus mehreren Ring-systemen zusammengesetzt angesehen, sondern wie folgt bezeichnet und beziffert:

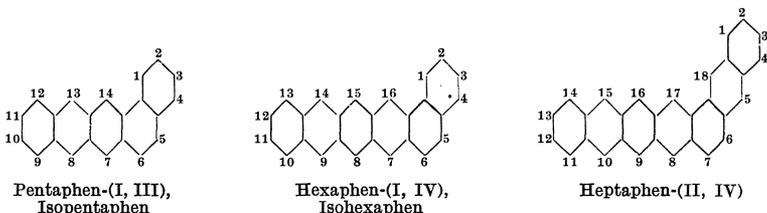


Wenn man auch nicht annehmen kann, daß sich für *Anthracen* der Name *Triacen* einbürgern wird, so wäre es doch sehr zu begrüßen, wenn wenigstens der 4kernige Kohlenwasserstoff, für den 3 Bezeichnungen nebeneinander im Gebrauch sind (*Naphthacen*, *lin.-Benzanthracen*, *Ruben*), mit *Tetracen* bezeichnet würde. Die Abkömmlinge dieser *Acene* werden unter Verwendung der angegebenen Bezifferung nach der bisherigen Nomenklatur benannt.

So wie sich die Reihe der *Acene* vom Anthracen ableiten läßt, so kann man auch eine Reihe angularer Kohlenwasserstoffe, die als „*Phene*“ zu bezeichnen wären, vom *Phenanthren* ableiten:



Als *Phene* ohne weiteren Zusatz sollen jene Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden, die durch *abwechselndes* Anfügen der Benzolkerne an zwei benachbarte Seiten des Mittelkernes entstehen und die daher möglichst gleich verteilt sind. Hingegen müssen jene *Phene*, die eine stärker ungleiche Verteilung der Benzolkerne um den Mittelkern zeigen, noch in dieser Hinsicht besonders gekennzeichnet werden, um eindeutig zu sein. Das geschieht durch römische Ziffern in Klammer, die angeben, wieviel Kerne sich zu Seiten des Mittelkernes befinden, z. B.:



Bei den ersten beiden Kohlenwasserstoffen genügt auch das Vorsezen von „*Iso*“ zur Unterscheidung, da es nur zwei *Pentaphene* und *Hexaphene* gibt. Bei den *Heptaphenen* und den noch höheren *Phenen* ist jedoch die römische Bezifferung unerläßlich.

Von großer Bedeutung ist auch die Bezifferung der C-Atome. Sie ist hier nach dem Grundsatz der *Kranz-Bezifferung* gewählt. Diese

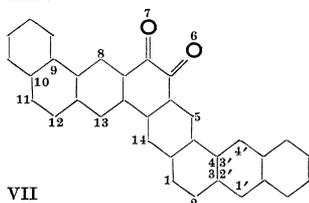
Art setzt nach den Ausführungen von PATTERSON¹ eine Konvention über die *Schreibweise der Ringsysteme* voraus. Folgende Regeln sind im Einklang mit PATTERSON von der BEILSTEIN-Redaktion und der *Internationalen Nomenklatur-Kommission* angenommen worden:

1. Möglichst viele Ringe sollen *linear anelliert* in einer *horizontalen Reihe* liegen.

2. Unter den nach 1. möglichen Orientierungen wird diejenige bevorzugt, bei der *möglichst viele Ringe rechts und oben liegen*.

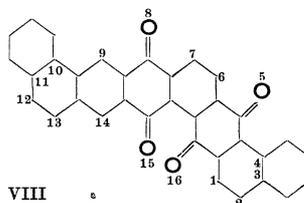
3. Ausgangspunkt der Bezifferung ist dann der *erste freie Winkel* im rechten obersten Ring. Von hier aus werden im *Sinn des Uhrzeigers* alle C-Atome beziffert, die nicht gleichzeitig 2 Ringen angehören.

Nachdem die Bezifferung nach diesen Grundsätzen, wie das bei den voranstehenden Formeln geschehen, einmal festgelegt worden ist, können die Formeln natürlich in jeder beliebigen Lage geschrieben werden. Häufig wird es sich im Interesse der Platzersparnis empfehlen, das längste angulare Ende nach unten zu schreiben, weil dann der unter dem linearen Teil der Formel befindliche Raum noch durch eine Formelziffer oder ein Wort ausgenützt werden kann, z. B. bei VII und VIII:



VII

9,10-Benzo-naphtho-[2', 3': 3, 4]-pentaphen-chinon-(6, 7)

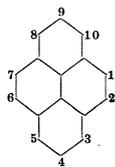


VIII

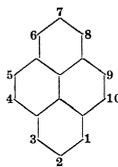
3, 4, 10, 11-Dibenz-hexaphen-dichinon-(5, 16, 8, 15)

Man sieht, daß auch sehr komplizierte Verbindungen nach dem neuen Vorschlag relativ einfache Namen erhalten. In einem späteren Abschnitt dieses Buches wird gezeigt werden, daß die einzelnen Glieder der Reihen der *Acene* und *Phene* mit ihren Eigenschaften in einfachen zahlenmäßigen Beziehungen zueinander stehen. Man kann daher dieses *Nomenklatorsystem* als ein *natürliches* ansprechen.

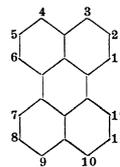
Im voranstehenden wurden nur kata-kondensierte Kohlenwasserstoffe behandelt, d. h. solche, in denen höchstens einige C-Atome 2 Ringen angehören². *peri*-Kondensierte Ringsysteme, in denen manche C-Atome 3 Ringen angehören, sind z. B. *Pyren* IX und *Perylen* X:



IX a



IX b



X

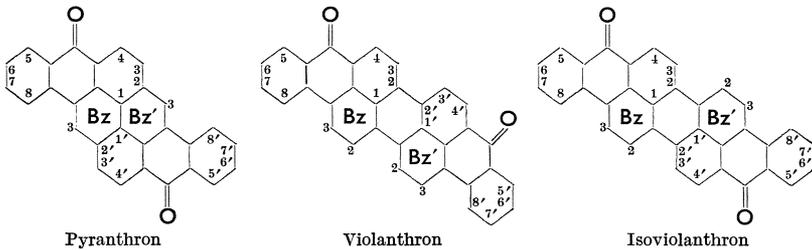
¹ PATTERSON: Am. Soc. **47**, 543 (1925).

² Nach einem Vorschlage von Herrn Prof. Dr. H. BREDERECK, Leipzig, werden solche *gestreckt* gebauten Kohlenwasserstoffe als *kata-kondensiert* bezeichnet.

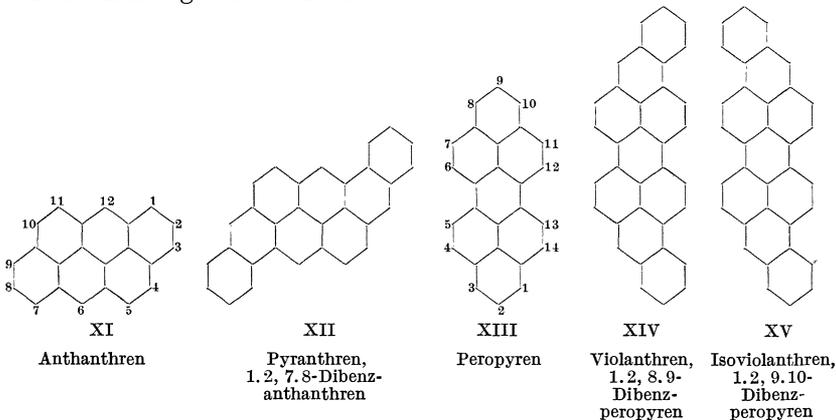
Die Bezifferung des *Pyrens* in IXa ist die jetzt fast nur gebräuchliche. Vorübergehend wurde auch von einigen englischen und amerikanischen Autoren die von PATTERSON vorgeschlagene Bezifferung nach Formel IXb verwendet. Um nicht noch mehr Verwirrung zu verursachen, ist es dringend wünschenswert, in Zukunft nur die Bezifferung IXa zu benützen.

Für *Perylen* ist von Anfang an nur die Bezifferung nach Formel X gebräuchlich gewesen. Benzologen beider Kohlenwasserstoffe werden nach dem Nomenklatorsystem von STELZNER und KUH abgeleitet.

Von noch größeren Ringsystemen mit dichter Anordnung der Benzolkerne sind noch *Pyranthren* und die *Violanthrene* zu erwähnen. Die Bezifferung ihrer Chinone geht auf den Vorschlag von SCHOLL¹ zurück. Die Ringsysteme werden dabei als aus 2 Molekülen *Benzanthron* aufgebaut gedacht:



Damit ergibt sich die Notwendigkeit, 4 verschiedene Arten von Ziffern zu gebrauchen. In den beiden *Anthracenkomplexen* werden die Ziffern einmal ohne und einmal mit Akzent geschrieben. Bei den Stellungen in den beiden Benzokernen muß einmal *Bz* und einmal *Bz'* vor die Ziffer gesetzt werden.



Man sollte meinen, daß es einfacher und zweckmäßiger sei, wenigstens bei den entsprechenden Kohlenwasserstoffen auf die größten in den

¹ SCHOLL: B. 44, 1662 (1911).

Ringsystemen enthaltenen Komplexe zurückzugehen, und sie von diesen durch *Anellierung* abzuleiten. Ein solcher Komplex ist für *Pyranthren* XII das *Anthanthren* XI, und für *Violanthren* XIV und *Isoviolanthren* XV ist es der Kohlenwasserstoff XIII, der die Systeme des *Pyrens* und *Perylens* enthält und daher als *Peropyren*^{1, 2} zu bezeichnen wäre.

Ein solches Verfahren erscheint um so berechtigter, als die *Grundkohlenwasserstoffe* XI und XIII bereits die Reihen-Eigenschaften haben, die bei der *Anellierung* nur dem Grade nach in gesetzmäßiger Weise verändert werden².

II. Vergleiche über Konstitution, Reaktivität und Farbe an aromatischen Kohlenwasserstoffen.

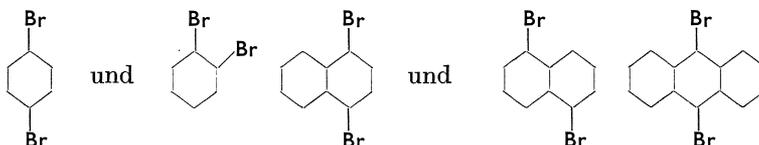
1. Reaktivität und Konstitution.

Es ist nicht die Aufgabe dieses Kapitels, die Probleme der aromatischen Substitution im vollen Umfang hier zu behandeln, es wird vielmehr an einigen typischen Beispielen gezeigt werden, welche Änderungen die Reaktionsverläufe beim Übergang vom Benzol zu mehrkernigen Kohlenwasserstoffen erfahren. Es soll also der Anellierungseffekt festgestellt werden.

Von besonderem Interesse ist hier das Verhalten der Aromaten bei der *direkten Di-Substitution*. Für die *ortho*- und *para*-dirigierenden Gruppen sei Brom, für die *meta*-dirigierenden die Nitrogruppe gewählt.

a) Halogenierung, Nitrierung, Hydrierung und einfache Additionen.

Halogenierung. Brom ergibt bei der Einwirkung auf Benzol, Naphthalin und Anthracen: *p*-Dibrombenzol neben weniger *o*-Dibrombenzol, überwiegend *1,4*- neben *1,5*-Dibrom-naphthalin und nur *9,10*-Dibrom-anthracen:

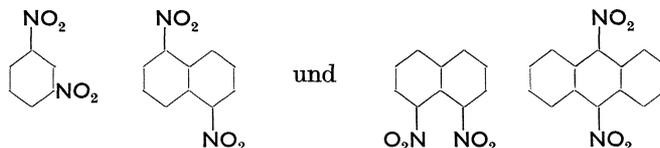


Chlor an Stelle von Brom verhält sich ähnlich. Man kann also feststellen, daß sich bei fortschreitender *Anellierung* der Substitutionsprozeß vereinfacht, obwohl bei den mehrkernigen Aromaten viel mehr Möglichkeiten zur Bildung von *Stellungsisomeren* vorhanden sind. In gleicher Richtung erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend und nimmt bei den höheren Acenen weiter stark zu.

¹ Dieser Kohlenwasserstoff wurde vom Verfasser dargestellt. Die Arbeit wurde noch nicht veröffentlicht.

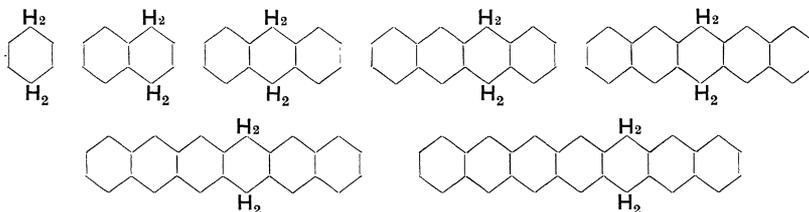
² Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn FR. RICHTER, Redakteur des *BEILSTEIN-Handbuches* und *Mitglied der Internationalen Nomenklatur-Kommission*, stehen die Bezifferungen in Übereinstimmung mit den Grundsätzen der *Internationalen Nomenklatur-Kommission*.

Nitrierung. Ein ähnliches Bild ergibt sich beim Eintritt von 2 *Nitrogruppen*. Benzol gibt *m-Dinitrobenzol* neben sehr geringen Mengen Isomerer, Naphthalin liefert *1.5-* und *1.8-Dinitro-naphthalin* und Anthracen nur *9.10-Dinitro-anthracen*. Hier werden die ausgesprochen *m-dirigierenden Nitrogruppen* durch die hohe Reaktivität der *meso-* oder 9.10-Stellung ausschließlich in *p*-Stellung zueinander gezwungen¹. Also auch hier Vereinfachung des Reaktionsverlaufes mit dem Ergebnis, daß wie mit Brom nur das *meso-Derivat* entsteht.



Die Sulfurierung eignet sich weniger zu einem Vergleich, da der Reaktionsverlauf stark von den Reaktionsbedingungen (Katalysator, Temperatur usw.) abhängig ist.

Hydrierung. Interessant ist auch das Verhalten der Aromaten gegen naszierenden Wasserstoff. Während Benzol davon nicht angegriffen wird, bildet sich *1.4-Dihydro-naphthalin* schon auf diese Weise, noch leichter *9.10-Dihydro-anthracen*. *5.12-Dihydro-tetracen* entsteht neben *Tetracen* bei der Zinkstaubdestillation seines Chinones², und *Dihydro-pentacen* wird schon beim Erhitzen von Pentacen für sich gebildet, wobei der Wasserstoff durch Verkohlung eines Teiles des Pentacens geliefert wird³. *Dihydro-hexacen* wird durch die *Zinkstaubschmelze* unter 300° als alleiniges Reduktionsprodukt an Stelle von *Hexacen* erhalten⁴. Beim *Dihydro-heptacen* schließlich ist die Dehydrierung bis jetzt nicht gelungen⁵.



Mit fortschreitender *Anellierung* wird die Hydrierung immer leichter und beim Pentacen schon durch Autohydrierung erzwungen. In gleicher Reihenfolge nimmt die Beständigkeit der Dihydroverbindungen zu und die der aromatischen Kohlenwasserstoffe ab. Während *1.4-Dihydro-*

¹ MEISENHEIMER u. CONNERADE: A. **330**, 141 (1904). — BARNETT, COOK u. GRAINGER: Soc. **121**, 2059 (1922).

² GABRIEL u. LEUPOLD: B. **31**, 1272 (1898). — DEICHLER u. WEIZMANN: B. **36**, 547 (1903).

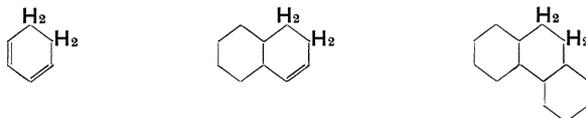
³ CLAR, E., u. FR. JOHN: B. **63**, 2969 (1930).

⁴ CLAR, E.: B. **72**, 1817 (1939).

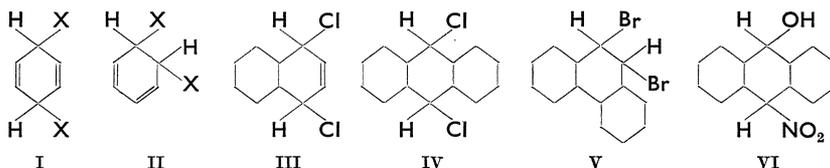
⁵ MARSCHALK, CH.: Bl. (5) **5**, 306 (1938) — 18. Congrès de Chimie Industrielle, Nancy, 976 C (1938).

benzol wenig beständig ist und bisher noch nicht ganz rein erhalten werden konnte, läßt sich *1.4-Dihydronaphthalin* schon leichter rein darstellen. Immerhin neigt es dazu, sich in *1.2-Dihydronaphthalin* umzulagern¹. Das leicht erhältliche *9.10-Dihydroanthracen* ist schon ganz beständig. Bei den höheren Acenen wird das Dihydroderivat allmählich sogar beständiger als der reinaromatische Kohlenwasserstoff, die Dehydrierung immer schwieriger.

Eine ähnliche, wenn auch weniger eindrucksvolle Zunahme der Beständigkeit ist auch bei den o-Dihydro-Aromaten zu verzeichnen:



Einfache Additionen. Diese Reihen der Stabilität finden eine Parallele in den von den Dihydroderivaten abgeleiteten *Halogen-Additionsverbindungen*. Beim Benzol sind mehrfach Additionsverbindungen der Formel I und II angenommen worden. Sie konnten aber bisher noch nicht erhalten werden, da sie offenbar zu schnell Halogenwasserstoff abspalten. Vom Naphthalin ist schon ein zersetzliches *Dichlorid*², vermutlich III, bekannt. Etwas leichter kann schon das *Anthracen-dichlorid*³ IV erhalten werden. Beständiger ist das *Dibromid*⁴.



o-Halogen-Additionsverbindungen sind beim Phenanthren bekannt. *9.10-Phenanthren-dibromid* V spaltet erst über 100° HBr ab. Die Anlagerung von Salpetersäure unter Bildung einer faßbaren Additionsverbindung kann erstmalig beim Anthracen⁵ festgestellt werden. Formel VI.

Überblickt man diese Zusammenhänge, die Zunahme der Beständigkeit der Halogenide parallel mit der der Dihydroverbindungen bei der Anellierung, so fällt es schwer, der oft gemachten Annahme, daß den Substitutionsreaktionen des Benzols die Bildung von *Additionsverbindungen* vorausgehe, ihre Berechtigung abzusprechen, nur weil solche Verbindungen beim Benzol bisher nicht isoliert werden konnten. Der Addition kann aber noch die Bildung anderer *Vorverbindungen* nach der Art von Molekülverbindungen vorangehen, wie sie von PFEIFFER

¹ Vgl. hierzu W. HÜCKEL u. H. BRETSCHNEIDER: A. **540**, 157 (1939).

² FISCHER, E.: B. **11**, 735, 1411 (1878).

³ PERKIN: Ch. N **34**, 145 (1876) — Bl. (2) **27**, 464 (1877).

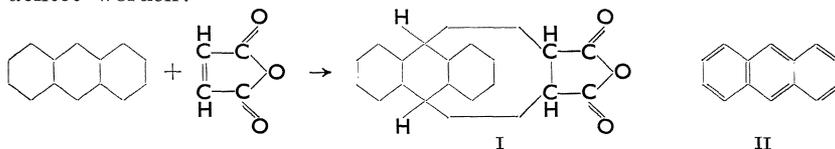
⁴ BARNETT u. MATTHEWS: R. **43**, 530 (1924).

⁵ MEISENHEIMER u. CONNERADE: A. **330**, 148 (1904).

und WIZINGER¹ angenommen und von BRASS und CLAR² bei einigen höheren Ringsystemen dargestellt wurden. Während bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung von Additionsverbindungen beim Benzol sehr wahrscheinlich ist, findet bei höherer Temperatur unter Ausschluß polarisierender Einflüsse eine „atomare Substitution“ statt, bei der die Halogen-Atome in *meta-Stellung* zueinander treten³.

b) Addition von Maleinsäure-anhydrid und p-Chinon.

Ein ähnliches Verhalten der Aromaten wie bei der Anlagerung von Halogen und Wasserstoff kann bei der Reaktion mit Maleinsäure-anhydrid festgestellt werden. Die *Addition von Maleinsäure-anhydrid* an *Anthracen* ist fast gleichzeitig und unabhängig voneinander von O. DIELS und K. ALDER⁴ einerseits und E. CLAR⁵ andererseits beobachtet worden:



Diese Reaktion ist dann von E. CLAR⁶ und später auch mehreren anderen Autoren bei sehr vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen versucht worden, mit dem Ergebnis, daß zur Bildung von *endocyclischen Additionsverbindungen* die Anwesenheit von wenigstens drei *linear anellierten Kernen* sich als notwendig erwiesen hat. So wichtig diese Kondensationsreaktion zur Ermittlung der Konstitution der mehrkernigen Aromaten ist, geht es doch nicht an, in ihr einen Beweis zu sehen für die Richtigkeit der Verteilung der Doppelbindungen in der ARMSTRONG-HINSBERG'schen *Formel II* des Anthracens, wie dies DIELS und ALDER⁷ tun. Die Reaktion müßte nach dieser Formel in *1.4-Stellung* im rechten Seitenring eintreten, der ein *Dien* enthält, und nicht im Mittelkern, der drei Doppelbindungen und damit mehr aro-

¹ PFEIFFER u. WIZINGER: A. **461**, 132 (1928).

² BRASS u. CLAR: B. **65**, 1660 (1932); **69**, 690 (1936); **69**, 1977 (1936); **72**, 604, 1882 (1939).

³ Nach I. P. WIBAUT, L. M. F. VAN DE LANDE u. G. WALLAGH: R. **52**, 794 (1933); **56**, 65 (1937) gibt Benzol bei 500–600° mit Chlor oder Brom überwiegend *m*-Dichlor- bzw. *m*-Dibrombenzol. Wenn auch eine Umlagerung dabei ausgeschlossen ist, so besteht doch auch hier die Möglichkeit einer primären Addition. Nur wird sie bei der hohen Temperatur in anderer Weise stattfinden. Vgl. EUGEN MÜLLER: Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 205.

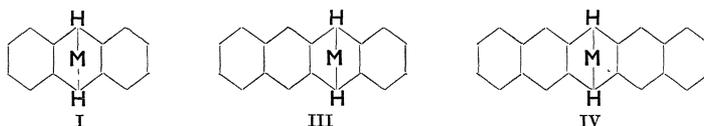
⁴ DIELS, O., u. K. ALDER: A. **486**, 191 (1931). Eingegangen bei der Redaktion am 9. 3. 1931.

⁵ CLAR, E.: B. **64**, 1676 (1931). Eingegangen bei der Redaktion am 27. 2. 1931. B. **64**, 2194 (1931). Diese Arbeiten bringen auch eine Erklärung für die im E. P. 303389 (1927) der *I.G. Farbenindustrie A.G.* beschriebenen Additionsreaktionen zwischen ungesättigten Carbonsäuren und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

⁶ CLAR, E.: B. **64**, 1682, 2194 (1931); **65**, 503, 846, 1411, 1425, 1521 (1932); **69**, 1686 (1936); **72**, 1817 (1939); **73**, 351 (1940).

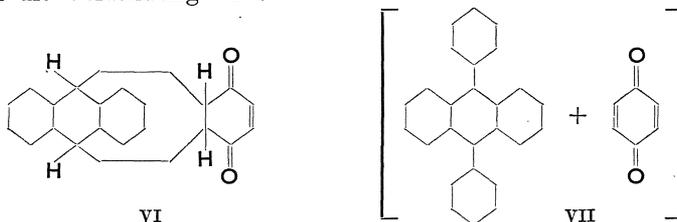
⁷ DIELS u. ALDER: A. **486**, 191 (1931).

matischen Charakter haben müßte. Die ersten beiden Kerne haben den Bau der symmetrischen Naphthalinformel. Naphthalin reagiert aber nicht mit Maleinsäure-anhydrid, auch dann nicht, wenn es den Bestandteil eines größeren Ringsystems bildet¹. Das einzige, was aus dem Verlauf der Kondensation zu entnehmen ist, ist eine besondere Reaktivität der *meso*- oder *9.10-Stellungen des Anthracens*. Sie wird erhöht, wenn dem Anthracen weitere Benzolkerne linear angefügt werden, so beim Übergang zum *Tetracen*, *Pentacen* und *Hexacen*. Die Reaktion verläuft dann zunehmend schneller. Während beim Anthracen in siedendem Xylol 7—8 Minuten zur vollständigen Reaktion benötigt werden, erfolgt sie beim *Tetracen* in Sekunden und beim *Pentacen* augenblicklich. Dabei bilden sich die Körper I, III, IV (M bedeutet den Maleinsäure-anhydrid-Rest).



Auch hier ist also die Parallelität mit den Halogen-Additionsprodukten und den Dihydroverbindungen in der Leichtigkeit der Bildung festzustellen. Im Hinblick auf die Möglichkeit der Entstehung von Vorverbindungen vor der Halogen-Addition ist es bemerkenswert, daß vor der Addition von Maleinsäure-anhydrid *farbige*, meist wenig beständige *Vorverbindungen* beobachtet werden können.

Mit *p*-Benzochinon erfolgt die endocyclische Anlagerung ähnlich wie mit Maleinsäure-anhydrid. So bildet sich z. B. aus Anthracen und Chinon die Verbindung VI².



Dabei kann die Bildung einer unbeständigen, *roten Vorverbindung* beobachtet werden. Wird wie beim 9.10-Diphenyl-anthracen durch *meso*-Substitution die endgültige Addition erschwert, so gelingt es, die rote Vorverbindung VII zu fassen. Sie dissoziiert in Lösung und beim Erhitzen.

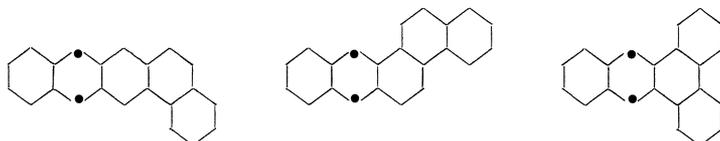
Auch bei Verwendung von *p*-Benzochinon nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang vom *Anthracen* zum *Tetracen* und *Pentacen* stark zu.

Die Methode der Addition von Maleinsäure-anhydrid an aromatische Kohlenwasserstoffe hat auch für präparative Arbeiten Bedeutung. Durch

¹ CLAR, E.: B. **64**, 1682, 2194 (1931); **65**, 503, 846, 1411, 1425, 1521 (1932); **69**, 1686 (1936); **72**, 1817 (1939); **73**, 351 (1940).

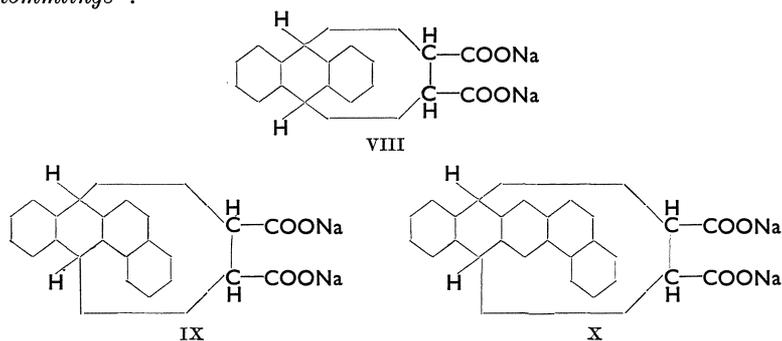
² CLAR, E.: B. **64**, 1676 (1931).

die *verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten* wird eine *Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen* möglich¹. Während durch lineare Anellierung die Reaktion beschleunigt wird, verlangsamt sie sich bei angularer Anellierung. So lassen sich die folgenden Kohlenwasserstoffe leicht voneinander trennen. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt von links nach rechts ab. (Die Punkte bezeichnen den Ort der Addition.)



Die Additionsverbindungen werden beim Erhitzen wieder in Maleinsäure-anhydrid und Kohlenwasserstoff gespalten.

Auch zur *Konstitutionsermittlung* kann die Methode dienen. Zunächst zeigt der Eintritt der Reaktion die Anwesenheit von mindestens drei linear anellierten Ringen an. Weiter läßt sich der Ort des Eintrittes von Maleinsäure-anhydrid und damit der der *reaktiven C-Atome* bestimmen. Das geschieht durch *Spektrographieren* in alkalischer Lösung, wodurch die Natur der verbleibenden *aromatischen Komplexe* bestimmt werden kann. Z. B. zeigt VIII das Absorptionsspektrum eines einfachen *Benzol-derivates*, IX das eines *Naphthalin-* und X das eines *Phenanthren-abkömmlings*².



Es ist sehr bedeutsam, daß trotz der Feststellung der *Parallelität der Anellierungseffekte* bei den Derivaten der Dihydro-Aromaten sich bei Naphthalin und Benzol die Reaktion mit Maleinsäure-anhydrid auch unter energischen Bedingungen nicht erzwingen läßt. Indessen ist es möglich, daß hier die Bildungstemperatur höher ist als die Zersetzungstemperatur, die in den anderen Fällen zwischen 200—300° liegt.

¹ CLAR, E. u. L. LOMBARDI: B. **65**, 1411 (1932); in diesem Zusammenhang ist auch die *chromatographische Adsorptionsanalyse* zu erwähnen, mit deren Hilfe auch eine Trennung von Kohlenwasserstoffen verschiedener Reaktivität und Farbigkeit möglich ist. Die Leichtigkeit der Adsorption an Aluminiumoxyd steigt parallel mit der Reaktivität. Vgl. A. WINTERSTEIN u. K. SCHÖN: H. **230**, 146 (1934); A. WINTERSTEIN, K. SCHÖN u. H. VETTER: H. **230**, 158 (1934).

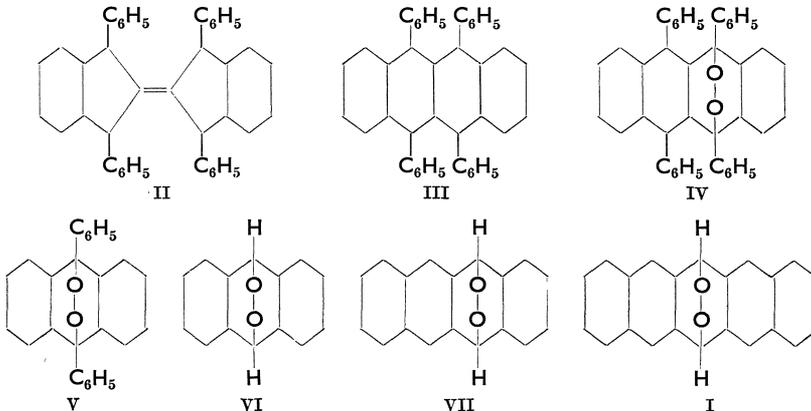
² CLAR, E.: B. **65**, 513 (1932). — CLAR, E., u. L. LOMBARDI: B. **65**, 1411 (1932).

c) Photooxyde.

Gewöhnlich verbindet man mit dem Begriff des aromatischen Zustandes eine gegenüber den Olefinen sehr verminderte Reaktionsfähigkeit. Es läßt sich jedoch leicht zeigen, daß diese Ansicht nur für die einfachen Aromaten wie Benzol, Naphthalin zu Recht besteht. Sehr eindrucksvoll tritt dies im Verhalten der Aromaten gegen *molekularen Sauerstoff* in Erscheinung. Durch lineare Anellierung kann eine derartig hohe Reaktivität gegen Luftsauerstoff erzielt werden, welche der von freien Radikalen nicht nachsteht.

Eine der auffälligsten Eigenschaften des *tief violettblauen* von E. CLAR und FR. JOHN entdeckten *Pentacens* ist seine große *Luftempfindlichkeit* in Lösung¹. Einem der unter *Verlust der Farbe* erhaltenen Oxydationsprodukte wurde die Formel eines *Peroxydes* I erteilt.

Schon früher stellten C. MOUREU, C. DUFRAISSE und P. M. DEAN² einen roten Kohlenwasserstoff, das *Rubren*, dar, für den sie die Konstitutionsformel II annahmen.



Rubren nimmt in Lösung, unter gleichzeitiger Belichtung, leicht ein Molekül Sauerstoff unter Entfärbung auf. Beim Erhitzen gibt das erhaltene *Peroxyd* seinen Sauerstoff unter Rückbildung von *Rubren* fast vollständig wieder ab³. Nach Formel II war aber ein Zusammenhang mit den höheren *Acenen* noch nicht zu erkennen. Nachdem durch verschiedene synthetische Arbeiten⁴ gezeigt werden konnte, daß dem *Rubren* nicht die Konstitution II, sondern III zukommt, ergab sich, daß auch die Photooxydation eine Folge der erhöhten *meso-Reaktivität* der *Acene* ist, denn auch vom *meso-Diphenyl-anthracen* konnte ein dem *Rubrenperoxyd* IV entsprechendes *dissoziabiles Peroxyd* V erhalten

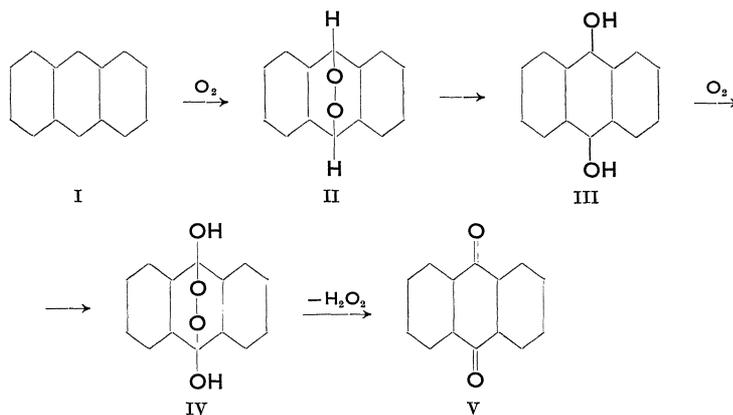
¹ CLAR, E., u. FR. JOHN: B. **63**, 2967 (1930).

² MOUREU, C., C. DUFRAISSE u. P. M. DEAN: C. r. **182**, 1440 (1926).

³ Vollständige Literaturzusammenstellung s. C. DUFRAISSE: Bl. (5) **6**, 422 (1939).

⁴ BARRÉ, R., u. E. P. KOHLER: Am. Soc. **50**, 2036 (1928). — DUFRAISSE, C., u. L. ENDERLIN: Bl. (5) **1**, 267 (1934). — ECK, J. C., u. C. S. MARVEL: Am. Soc. **57**, 1898 (1935). — KOELSCH, C. F., u. H. J. RICHTER: Am. Soc. **57**, 2010 (1935).

werden. Bald wurden auch die unsubstituierten *Peroxyde* von *Anthracen* und *Tetracen* dargestellt¹ (Formel VI bzw. VII). Die Arbeiten von DUFRAISSE und Mitarbeiter¹ haben weiter ergeben, daß nur die in *meso*-Stellung arylierten *Peroxyde* der *Acene* beim Erhitzen ihren Sauerstoff fast quantitativ wieder abgeben, während jene, die an dieser Stellung nicht substituiert sind, in anderer Weise zersetzt werden. Dabei wird der Sauerstoff *intramolekular* verbraucht². Die Peroxyde der *Acene* dürften auch bei der *katalytischen Oxydation* mit Luft und Vanadinperoxyd, die zu *Chinonen* führt, eine Rolle spielen. Die Oxydation des Anthracens z. B. läßt sich wie folgt formulieren:



Die Umlagerung von Anthracenperoxyd II in *Anthrahydrochinon* III ist von C. DUFRAISSE und M. GÉRARD³ sehr wahrscheinlich gemacht worden, und MANCHOT⁴ konnte das Auftreten von *Wasserstoffsperoxyd* bei der Oxydation von Anthrahydrochinon (IV—V) nachweisen⁵.

Zwischen den Vorgängen bei der Anlagerung von Maleinsäureanhydrid und der Photooxydation der *Acene* besteht eine weitgehende Analogie. In beiden Fällen findet die Addition endocyclisch zwischen *p*-C-Atomen statt und wird wiederum durch *lineare Anellierung* erleichtert. Beim Naphthalin und Benzol haben sich bisher beide Reaktionen nicht durchführen lassen. Möglicherweise bedarf es bei der Photooxydation in diesen Fällen noch energischerer Bedingungen, denn beide Kohlenwasserstoffe können katalytisch oxydiert werden.

Die Reaktionsträgheit von Benzol und Naphthalin im Vergleich zu den höheren *Acenen* berechtigt aber nicht zu der Annahme, daß diese Kohlenwasserstoffe einen prinzipiell anderen Feinbau haben könnten;

¹ Vollständige Literaturzusammenstellung s. C. DUFRAISSE: Bl. (5) 6, 422 (1939).

² E. CLAR konnte schon vor der Darstellung des Photooxydes zeigen, daß *Tetracen* in siedendem Xylol im Licht zu *Tetracenchinon* oxydiert wird. B. 65, 517 (1932).

³ DUFRAISSE, C., u. M. GÉRARD: C. r. 202, 1859 (1936).

⁴ MANCHOT: A. 314, 179 (1901).

⁵ Vgl. auch die Deutung der Oxydation von *Anthanol* von L. F. FIESER: Am. Soc. 53, 2335 (1931).

denn die parallelen Reihen der Reaktionsfähigkeiten weisen eindeutig auf zwar beträchtliche, aber nur graduelle Unterschiede hin.

d) Addition von Natrium.

Wie vorsichtig das Nichteintreten einer Additionsreaktion bei den Aromaten zu bewerten ist, zeigt das Beispiel des Naphthalins. Während *Anthracen* leicht erst ein und dann zwei Atome Natrium addiert unter Bildung von II¹, wollte die Reaktion beim *Naphthalin* zunächst nicht gelingen. Erst N. D. SCOTT, J. F. WALKER und V. L. HANSLEY² zeigten, daß sie sich glatt durchführen läßt, wenn an Stelle von Diäthyläther *Dimethyläther* oder *Dimethylglykoläther* verwendet wird³. Es entsteht dann *1.4-Dinatrium-naphthalin* I.



Wenn auch hier nur 2 Fälle zum Vergleich vorliegen, so zeigt sich doch wieder, daß die Bildung eines Dihydro-Derivates durch *lineare Anellierung* erleichtert wird. Bei den höheren Acenen ist die Reaktion noch nicht durchgeführt worden. Es ist anzunehmen, daß sie hier noch leichter erfolgen wird⁴.

e) Keto-Enol-Tautomerie bei Phenolen.

Schon oft ist die Annahme gemacht worden, daß *Phenole* und *Naphthole* im Gleichgewicht mit *Keto-Formen* stehen könnten (I—II bzw. III—IV), aber noch nie hat sich eine solche Form isolieren lassen. Die Annahme gewann aber sehr an Wahrscheinlichkeit, als es K. H. MEYER⁵ gelang, sowohl *Anthron* VI als auch *Anthranol* V darzustellen und das *Gleichgewicht* zwischen beiden zu bestimmen. Es liegt bei Zimmertemperatur in 0,1proz. alkoholischer Lösung bei 11% Anthranol und 89% Anthron. Die *Keto-Form* VIII des *Oxy-tetracens* VII ist sehr beständig und kann nur noch mit alkoholischem Kali in die sehr unbeständige Enolform VII übergeführt werden⁶. Beim *Keto-dihydropentacen* X bestehen keine Anzeichen mehr für die Möglichkeit einer Umlagerung zu IX⁷.

¹ SCHLENK, APPENRODT u. THAL: B. **47**, 479 (1914).

² SCOTT, N. D., J. F. WALKER u. V. L. HANSLEY: Am. Soc. **58**, 2442 (1936).

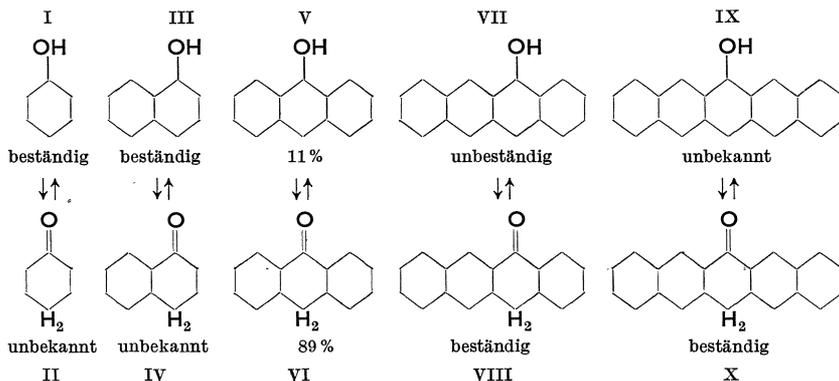
³ E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erfinder: CH. B. WOOSTER), A. P. 2 182 242 (1938), berichten neuerdings über die Anlagerung von Na an Benzol in flüssigen NH₃ oder Aminen, die nach der Hydrolyse 83% Dihydrobenzol liefert. Die Anlagerung von Li an Naphthalin in Äther ist schon früher von SCHLENK u. O. BLUM auf Grund der Versuche von EUGEN MÜLLER [A. **463**, 98 (1928)] beschrieben worden.

⁴ Soweit bei einigen höheren angularen *Benz-Acenen* Versuche vorliegen, wird diese Vermutung bestätigt. Vgl. BACHMANN u. PENCE: Am. Soc. **59**, 2339 (1937).

⁵ MEYER, K. H.: A. **379**, 37 (1911). — MEYER, K. H., u. SANDER: A. **396**, 133 (1913); **420**, 113 (1920).

⁶ FIESER, L. F.: Am. Soc. **53**, 2329 (1931).

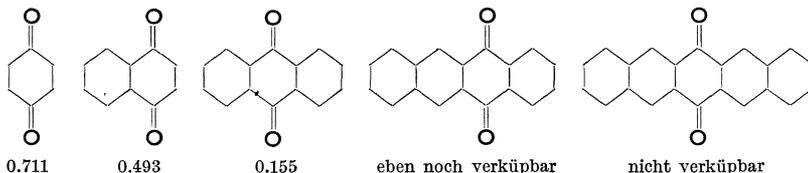
⁷ MARSCHALK, CH.: Bl. (5) **4**, 1547 (1937).



Der Übergang der *Enol*- zu den *Keto*-Formen ist mit dem Übergang vom *rein aromatischen Skelett* zur *Dihydro-Struktur* verbunden. Es war daher zu erwarten, daß die Beständigkeit der *Enol*-Formen mit fortschreitender Anellierung abnehmen, und die der *Keto*-Formen zunehmen wird. Die Analogie mit den im voranstehenden beschriebenen Additionsreaktionen ist eine vollkommene. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß die kritischen *Oxydationspotentiale* der Phenole nach L. F. FIESER¹ mit der Anellierung abnehmen. Sie betragen für *Phenol* 1,089, *Naphthol* 0,797 und für *Anthranol* 0,693 Volt.

f) Chinone.

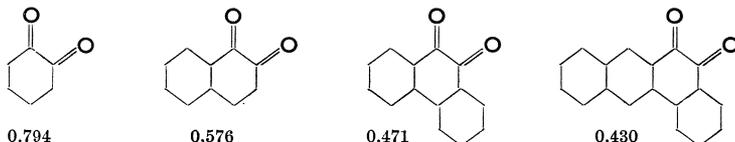
Als Abkömmlinge der Dihydro-Kohlenwasserstoffe im weiteren Sinne können auch die Chinone gelten, denn in ihnen sind je zwei Dihydro-H-Atome durch je ein O-Atom ersetzt worden. Man wird also im Verhalten der Chinone zu den Kohlenwasserstoffen dieselbe Parallelität erwarten müssen, wie zwischen den Dihydro-Derivaten zu den Kohlenwasserstoffen. Als Maßstab muß demnach auch hier die Neigung des Dihydro-Skeletts (vom Chinon) in das reinaromatische Skelett (des Hydrochinons) übergehen und umgekehrt genommen werden. Mit anderen Worten: es soll das Verhältnis *Chinon* zu *Hydrochinon* betrachtet werden. Ein quantitatives Maß für dieses Verhältnis ist das *Reduktions-Oxydations-Potential*. Für die folgenden *p*-Chinone ist das Potential in Volt nach L. F. FIESER² unter der Formel angegeben.



¹ FIESER, L. F.: Am. Soc. **52**, 5204 (1930).

² CONANT u. FIESER: Am. Soc. **46**, 1864 (1924). — FIESER: Am. Soc. **51**, 3102 (1929). — FIESER u. PETERS: Am. Soc. **53**, 793 (1931). — FIESER u. DIETZ: Am. Soc. **53**, 1128 (1931).

Für folgende *o*-Chinone wurde gefunden:



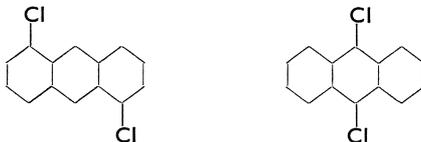
Man sieht, daß bei den *p*-Chinonen mit der *linearen* und bei den *o*-Chinonen mit der *angularen Anellierung* das Potential abnimmt. Dabei ist diese Abnahme bei den *o*-Chinonen etwas geringer als bei den *p*-Chinonen. Es zeigt sich also, daß die Neigung der Chinone durch Aufnahme von Wasserstoff in Hydrochinone überzugehen immer geringer wird. Beim *Tetracenchinon* ist das Potential wegen der Unbeständigkeit seines Hydrochinons nicht mehr bestimmbar. Beim *Verküpen* ist es nur an einer schnell vorübergehenden Färbung zu erkennen. *Pentacenchinon* ist schließlich auch nicht mehr verküpfbar.

o-Benzochinon ist unbeständig, *o*-Naphthochinon bereits haltbarer und *o*-Phenanthrenchinon ist ganz beständig. Die Parallelität zum Verhältnis Kohlenwasserstoff zu *p*-Dihydroderivat einerseits und Kohlenwasserstoff zu *o*-Dihydroderivat andererseits ist wieder eine vollkommene.

Auch die Leichtigkeit, mit der die Chinone aus den Kohlenwasserstoffen durch Oxydation gewonnen werden können, nimmt mit der Anellierung zu. Benzol ist nur schwer oxydierbar, etwa entstehendes Chinon wird unter den notwendigen energischen Bedingungen weiter oxydiert. *p*-Naphthochinon kann schon aus Naphthalin durch direkte Oxydation in mäßiger Ausbeute erhalten werden. Anthracen gibt dabei quantitativ Anthrachinon. Tetracen und Pentacen sind schon in Lösung durch Luft oxydierbar. In der *o*-Reihe kann erst Phenanthrenchinon durch direkte Oxydation aus Phenanthren dargestellt werden.

2. Konstitution und Farbe.

Im voranstehenden ist an mehreren Beispielen gezeigt worden, von welcher Bedeutung die mittleren *p*- oder *meso*-Stellungen bei den höheren Acenen sind. Beim Anthracen liegen besonders viele Beispiele vor, daß seine Eigenschaften bei der Substitution in erheblich stärkerem Maße verändert werden, wenn die Substituenten sich in *meso*-Stellung befinden, als wenn sie in den Seitenkernen eingetreten sind. Auch in der Farbe kommt dieser Unterschied zum Ausdruck. So sind *Chloranthracene* farblos oder höchstens blaßgelb, wenn die Cl-Atome sich in den Seitenkernen befinden; *9.10-Dichloranthracen* ist dagegen lebhaft gelb:



Genauer als durch den bloßen Augenschein lassen sich solche Feststellungen auf spektrographischem Wege treffen. Es zeigt sich, daß die

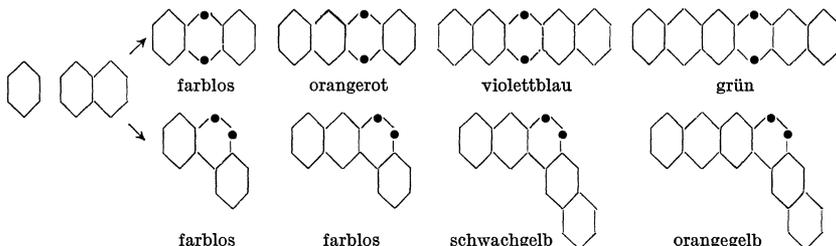
Absorption bei 9.10-Substitution stärker nach Rot verschoben wird als bei Substitution in den Seitenkernen. Nicht nur die Reaktionsfähigkeit, sondern auch die Farbe ist also in besonderer Weise mit den *meso-C-Atomen* verknüpft. So hat sich schon seit längerer Zeit der Begriff der „*meso-Reaktivität*“ herausgebildet.

Am eindrucksvollsten treten Veränderungen in der Farbe der aromatischen Kohlenwasserstoffe ein, wenn die Anellierung nach folgenden zwei Bauprinzipien erfolgt:



Man erhält so die Reihen der *Acene* und *Phene*. In beiden Fällen bleiben nur die durch 2 Punkte gekennzeichneten C-Atome des Benzolkernes bei der Anellierung unverändert. Alle Regelmäßigkeiten in der Änderung der Reaktivität, wie sie in den vorhergehenden Kapiteln festgestellt wurden, sowie solche in der Farbe, müssen sich also auf diese C-Atome beziehen.

Die *maximale Wirkung der Anellierung* hinsichtlich der Farbvertiefung findet man bei den *Acenen*. Durch keine einfache Substitution kann derselbe Effekt erzielt werden, wie hier durch einen linear angefügten Benzolkern:



Auch in der Reihe der *Phene* ist *Farbvertiefung* zu beobachten, nur tritt die Farbe später auf und vertieft sich nicht in dem Maße wie bei den *Acenen*. Die Unterschiede stimmen ganz mit denen in der Reaktivität und im Additionsvermögen überein. Wie diese Feststellungen quantitativ auszuwerten sind, wird der nächste Abschnitt zeigen.

3. Das Anellierungsverfahren zur Untersuchung der Absorptionsspektren der aromatischen Kohlenwasserstoffe¹⁾.

a) Der Anellierungseffekt.

Bekanntlich entsteht eine *Bande des Absorptionsspektrums* durch den *Übergang eines Elektrons* von einem unteren nach einem oberen *Niveau*. Bei der *Fluoreszenz* findet eine Umkehrung dieses Vorgangs statt (Abb. 1).

¹ CLAR, E.: B. **69**, 607 (1936) — Atti d. X. Congr. Intern. d. Chimica, Roma **2**, 213 (1938).

Über den Elektronenübergang überlagern sich *Kernschwingungen*, so daß also nicht nur eine Bande, sondern eine ganze Gruppe von Banden entsteht. Die Kernschwingungen sind das Forschungsobjekt der Untersuchungen mittels des *RAMAN-Effektes* und der *Ultrarotabsorption*. Auf sie wird im folgenden nicht näher eingegangen, es werden vielmehr nur die *Elektronenübergänge* betrachtet werden. Alle Messungen beziehen sich daher nur auf die jeweils erste Bande einer Gruppe in der Richtung von Rot.

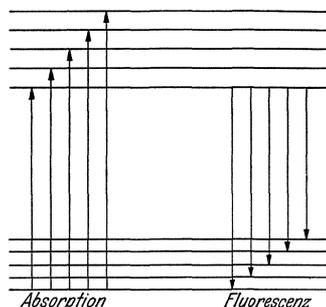


Abb. 1. Elektronenübergänge bei Absorption und Fluoreszenz, dargestellt durch ein Termschema.

In Abb. 2 sind die Absorptionsspektren von *Pentacen*, *Tetracen* und *Anthracen* dargestellt. Für jeden dieser Kohlenwasserstoffe bemerkt man 2 Gruppen von Banden. Man sieht weiter, daß bei der Anellierung wohl beide Gruppen nach Rot verschoben werden, die 1. Gruppe jedoch in viel stärkerem Maße. Die 1. Gruppe wird also, wie es nach dem voranstehenden nicht anders zu erwarten war, den *meso-C-Atomen* zuzuordnen sein.

Vergleicht man nun diese *p-Bandengruppen* von *Anthracen*, *Tetracen* und *Pentacen*, so ergibt sich ein einfacher zahlenmäßiger Zusammenhang der Energieverhältnisse bei diesen Kohlenwasserstoffen. Nimmt man nämlich die *Quadratwurzeln* aus den *Wellenlängen* oder reziproken Frequenzen der ersten Banden dieser 3 Bandengruppen, so kann man die interessante Feststellung machen, daß die *Differenzen der Wurzeln konstant* sind, d. h. also, daß bei der linearen Anellierung pro hinzukommenden Ring ein Fortschreiten um den gleichen Betrag in *Einheiten* $\sqrt{\text{Å}}$ oder $\sqrt{1/\text{cm}^{-1}}$ stattgefunden hat.

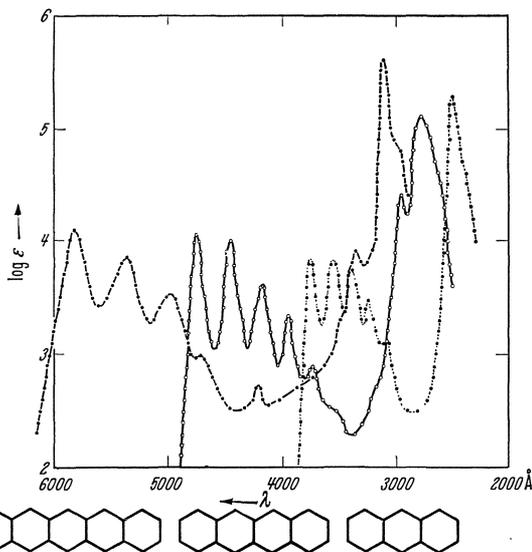


Abb. 2. Absorptionsspektren von *Pentacen*, *Tetracen* und *Anthracen*.

Trägt man diesen Betrag vom *Anthracen* abwärts gegen *Ultraviolett* zu auf, so trifft man im Spektrum des *Naphthalins* und sodann auch in dem des *Benzols* auf die erste Bande einer Bandengruppe,

die sowohl nach Form und Strukturtypus als auch nach der Intensität den p -Bandengruppen bei den Anthracenen entspricht (Abb. 3).

Man sieht also, daß Benzol und Naphthalin ebenso wie die Acene zu einem gewissen Betrage in einer p -Form sich befinden müssen, die die Ursache für die Reaktivität der p -C-Atome ist. Eine so gesetzmäßige Änderung der Eigenschaften ist aber nur möglich, wenn die Acene durch Anfügen gleicher Teile von einer entsprechend symmetrischen p -Form des Benzols abgeleitet werden. Diese p -Form ist der DEWAR-Form sehr ähnlich, allerdings darf man sich unter der p -Bindung der DEWAR-Form ebensowenig wie unter der p -Bindung des Anthracens

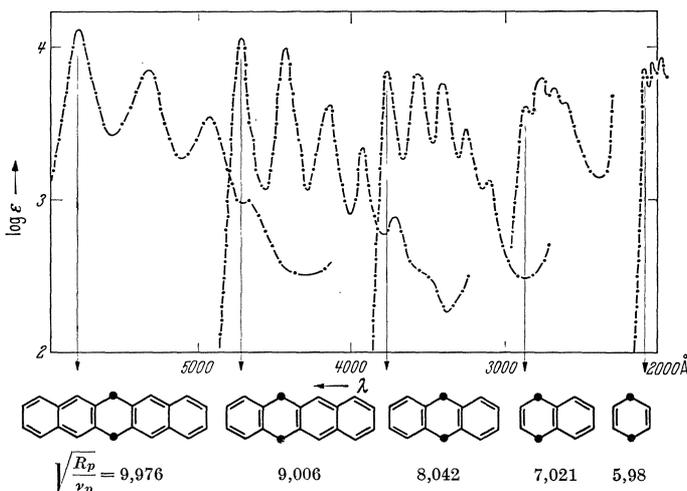


Abb. 3. Gegenüberstellung der p -Banden von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Tetracen und Pentacen, eine ganzzahlige Reihe ergebend. Die jeweils ersten Banden dieser Kohlenwasserstoffe liegen bei 2083 Å, 2878 Å, 3776 Å, 4735 Å, 5810 Å. Die Konstante $R_p = 1712800 \text{ cm}^{-1}$.

in der GRAEBESchen Form eine einfache aliphatische Bindung vorstellen, denn diese Bindung ist, wie das Additionsvermögen der p -C-Atome zeigt und wie sich noch ergeben wird, viel schwächer als eine solche¹. Deshalb ist das Symbol des Valenzstriches hier vermieden und die beiden reaktionsfähigen Atome sind nur durch Punkte bezeichnet worden.

Da nun die Änderung der Wurzeln der Wellenlängen einer p -Gruppe konstant ist, kann man die p -Absorption eines noch unbekanntes Kohlenwasserstoffes, bestehend aus 7,8 oder mehr linear aneinander gefügten Benzolkernen leicht voraus berechnen, ja, man sieht auch schon, daß beim Aneinanderfügen von unendlich vielen Ringen die immer mehr gelockerten Elektronen an den *meso*-C-Atomen schließlich metallische Leitfähigkeit voraussehen lassen, was beim Graphit auch tatsächlich der Fall ist.

Noch eine andere wichtige Feststellung läßt sich machen. Die mit den Ringen hinzukommenden Doppelbindungen verändern nur die

¹ Vgl. EUGEN MÜLLER: Neuere Anschauungen der organ. Chemie, S. 186.

Festigkeit der zwischen den *meso*-C-Atomen vorhandenen Bindung, was in der Verschiebung nach Rot zum Ausdruck kommt, ohne selbst ein neues Absorptionselement hinzuzubringen. Dies ist in vollkommener Übereinstimmung mit den Additionsreaktionen. Sie finden immer an denselben Atomen statt und werden bei der Anellierung nur erleichtert. Man könnte also die hinzukommenden Doppelbindungen zum Unterschied von der reaktiven Bindung als *beitragende* bezeichnen.

Der *konstante Wert* der Rotverschiebung in $\sqrt{\bar{\lambda}}$ oder $\sqrt{1/\text{cm}^{-1}}$, der bei der Anellierung senkrecht zur *p*-Bindung festgestellt wird, sei als Einheit gewählt und als *Anellierungsquant* bezeichnet. Wird dieser Betrag = 1 gesetzt, so erhält man nach Errechnung einer Konstanten R_p eine ganzzahlige Reihe nach dem Ausdruck:

$$\sqrt{R_p/\nu} = K; \quad \text{oder} \quad \sqrt{R_p \cdot \lambda} = K.$$

So ergibt sich für die *p*-Form eines jeden Kohlenwasserstoffes eine Ordnungszahl K , wie dies in Abb. 3 zu sehen ist. Man sieht sofort, daß der Aufbau der aromatischen Kohlenwasserstoffe nach ähnlichen Prinzipien erfolgt wie der der chemischen Elemente im *periodischen System*. Vergleicht man die MOSELEY-RYDBERGSche Gleichung (ohne Berücksichtigung des Abschirmeffektes) zur Errechnung der Röntgenspektren der Elemente bzw. zur Bestimmung ihrer Ordnungszahl mit der hier ermittelten, zur Berechnung der Frequenzen der *p*-Banden umgeformten Gleichung, so kann man eine wichtige Feststellung machen:

$$\nu = R \cdot N^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right); \quad \nu = \frac{R_p}{K^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

MOSELEY-RYDBERG.

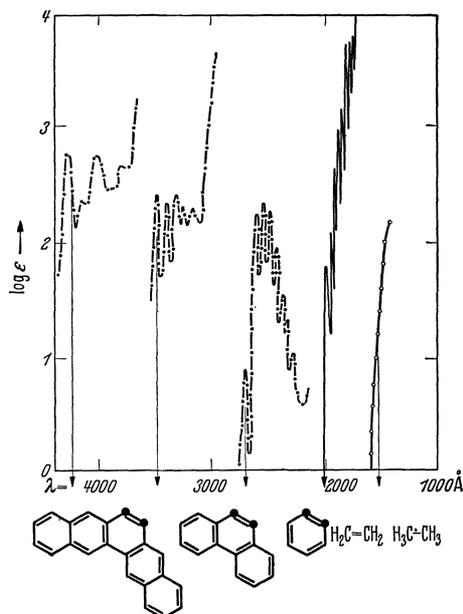
In der ersten Gleichung bedeuten R die RYDBERGSche Konstante, N die Ordnungszahl des Elementes, n und m zwei ganzzahlige Termwerte. In der zweiten Gleichung ist R_p die Konstante der *p*-Formen, K die Ordnungszahl, und n und m sind wieder zwei ganzzahlige Termwerte, die auch hier den Elektronenübergang darstellen. Der bemerkenswerte Unterschied ist, daß K , die organische Ordnungszahl, im Nenner steht, während die Ordnungszahl der Elemente als *Multiplikator* auftritt.

Sowohl im Spektrum als auch bei den Additionsreaktionen offenbart sich die *p*-Form am auffälligsten. Sie ist aber keineswegs die einzige reaktive Form eines aromatischen Kohlenwasserstoffes. Erst die *p*- und die *o*-Form zusammen geben einem aromatischen Kohlenwasserstoff im wesentlichen sein Gepräge in seinem Absorptionsspektrum und in seinen chemischen Eigenschaften.

Ähnlich wie beim Anthracen hat sich auch beim Phenanthren eine bestimmte Bandengruppe der *o*-Form zuordnen lassen, der die Reaktionsfähigkeit in 9.10-Stellung entspricht. Diese *o*-Reaktivität läßt sich gleichfalls durch lineare Anellierung maximal steigern. So kommt man durch zweifache Anellierung zum Pentaphen, bei dem die *o*-Bandengruppe ebenfalls gegenüber dem Phenanthren sehr nach Rot verschoben ist.

Mißt man auch hier die *Differenzen* der *Wurzeln* aus den Wellenlängen oder reziproken Frequenzen der ersten Banden und trägt dieses Anellierungsquant weiter nach Ultraviolett auf, so trifft man im Spektrum des *Benzols* und weiter des *Äthylens* und *Äthans* auf die erste Bande je einer Bandengruppe vom gleichen Typus (Abb. 4a links).

Die Gesetzmäßigkeit bei der Anellierung ist ganz ähnlich der bei den *p*-Formen, und man erhält durch die gleiche Rechnung und unter Verwendung der für diese *o*-Reihe besonderen Konstanten $R_{o\alpha}$, die *Ordnungszahlen* 6, 7, 8, 9, 10. Die Wurzeln aus den Wellenlängen

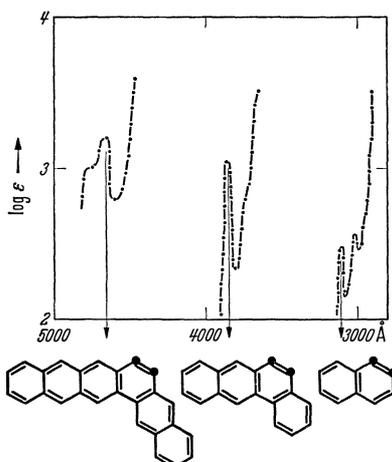


$$\sqrt{\frac{R_{o\alpha}}{\nu_0}} = 9,989 \quad 9,054 \quad 7,958 \quad 6,846 \quad 6$$

Lage der durch den Pfeil gekennzeichneten Banden in Å:

Pentaphen, Phenanthren, Benzol, Äthylen: 4230, 3481, 3690, 1990. Äthan diffus. Aufgenommen oder korrigiert für Benzol als Lösungsmittel¹.

Abb. 4 a. Gegenüberstellung der *o*-Banden von Äthan, Äthylen, Benzol, Phenanthren und Pentaphen, eine ganzzahlige Reihe ergebend¹.



$$\sqrt{\frac{R_{o\alpha}}{\nu_0}} = 10,487 \quad 9,522 \quad 8,599$$

Hexaphen, Tetraphen, Naphthalin: 4670, 3850, 3140. Die Konstante $R_{o\alpha}$ beträgt $2\,355\,000 \text{ cm}^{-1}$ für Benzol als Lösungsmittel.

Abb. 4 b. Gegenüberstellung der *o*-Banden von Naphthalin, Tetraphen und Hexaphen, eine halbzahlige Reihe ergebend, deren Glieder sich um eine Anellierungs-Einheit unterscheiden.

der ersten Banden der *o*-Gruppen sind wie in der *p*-Reihe proportional mit den Zahlen 6, 7, 8, 9, 10 usw.

Man sieht, daß Benzol hier in der *KEKULÉ-Form* auftritt, und man muß daraus schließen, daß es in mindestens zwei Formen, der *KEKULÉ-* und der *DEWAR-Form* auftreten kann. Daraus ist nun nicht ohne

¹ Die Banden für Äthan und Äthylen sind entnommen von G. SCHEIBE u. GRIENEISEN: Ph. Ch. (B) **25**, 55 (1934). Die Angaben der Wellenlängen beziehen sich auf Benzol als Lösungsmittel. Beim Äthan und Äthylen mußte daher eine kleine Korrektur entsprechend dem sonst beobachteten Unterschied der Lage der Banden in Dampfform und benzolischer Lösung angebracht werden.

weiteres zu entnehmen, daß es sich dabei um zwei chemisch verschiedene Individuen handeln muß. Aus den Intensitätsverhältnissen und der Lage der Banden kann nur geschlossen werden, daß die KEKULÉ-Form den weitaus überwiegenden Anteil bildet, während andererseits die DEWAR-Form eine geringere Aktivierungsenergie hat.

Wenn auch in der *o*-Reihe das gleiche Aufbauprinzip herrscht wie in der *p*-Reihe, so sind doch zwei wichtige Unterschiede festzustellen. Während in der *p*-Reihe durch das Hinzukommen eines neuen Ringes die Ordnungszahl um 1 geändert wird, sind in der *o*-Reihe zwei Ringe für denselben Effekt nötig, was dadurch erklärt wird, daß die *o*-Anellierungsrichtung im Winkel von 60° zur Senkrechten auf die Verbindungslinie der beiden gekennzeichneten C-Atome liegt, während dieser Winkel in der *p*-Reihe 0° beträgt. Die Wirkung eines Ringes in der *o*-Richtung ist daher nur $\cos 60^\circ = 1/2$.

Ferner beginnt die *o*-Reihe zum Unterschiede von der *p*-Reihe beim Äthan. Daraus ist das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen abzuleiten, nämlich, daß alle *o*-Bindungen, auch die reaktionsfähigsten, sich von der einfachsten, der Äthan-Bindung, unter Quantenbedingungen ableiten.

In Abb. 4b rechts sind die *o*-Banden von Hexaphen, Tetraphen und Naphthalin gegenübergestellt. Diese Kohlenwasserstoffe leiten sich von denen in Abb. 4a links durch Anfügen nur eines Ringes ab. Dadurch entsteht eine halbzahlige *o*-Reihe, deren Glieder sich in der Ordnungszahl wieder um eine Einheit unterscheiden.

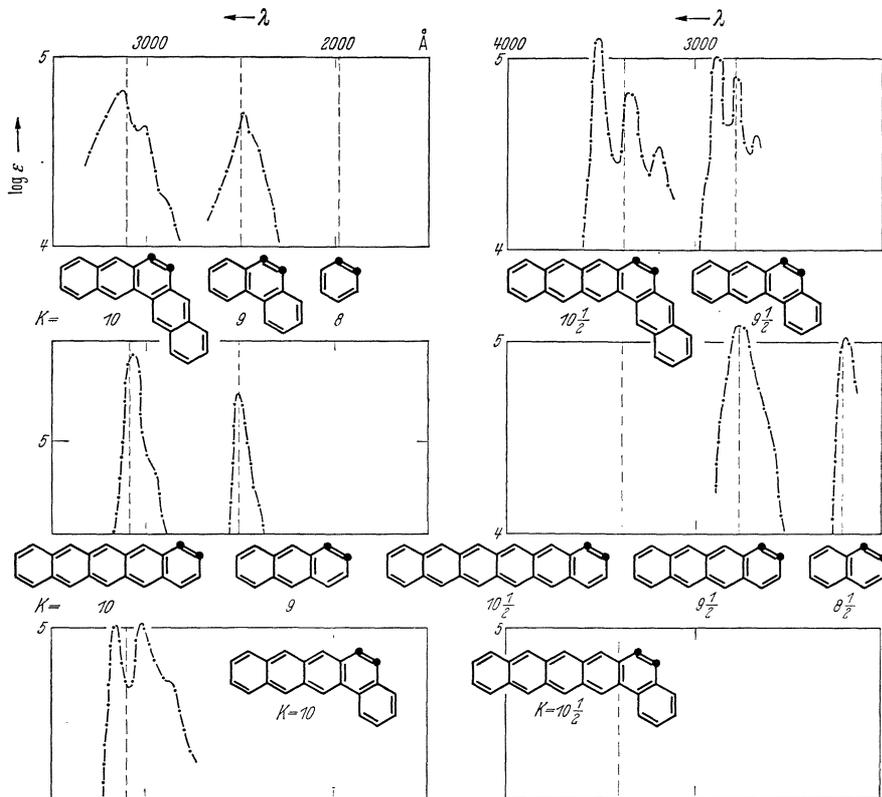
Wie am Anfang dieses Abschnittes erwähnt, kommt eine Bande durch den Elektronenübergang von einem unteren zu einem oberen Niveau zustande. Wenn diese Niveaus bestimmt werden sollen, so kann das durch den Vergleich mit anderen Banden geschehen, die von denselben C-Atomen herrühren. In diesem Falle müssen die Frequenzen dieser Banden im festen Verhältnis zueinander stehen, wie aus der oben angegebenen Gleichung hervorgeht.

Außer den *p*- und *o*-Banden sind im Spektrum eines aromatischen Kohlenwasserstoffes stets noch andere sehr intensive Banden ($\log \epsilon$ etwa 5) zu bemerken, die zu den bisher betrachteten $o\alpha$ -Banden, aber nicht zu den *p*-Banden im festen Verhältnis stehen. Dieses Verhältnis, das bei der Anellierung nicht verändert wird, ist $\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right)$ zu $\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}\right)$. Das bedeutet, daß im ersten Fall der Elektronenübergang vom 2. zum 3. und im zweiten vom 2. zum 4. Niveau stattfindet.

Den *p*-Banden lassen sich keine Banden von höheren Übergängen zuordnen. Die Untersuchung der Leitfähigkeit bestrahlter Lösungen von Anthracen durch K. H. REISS¹ hat ergeben, daß bei der Bestrahlung Photo-Elektronen entstehen, welche die Lösung elektrisch leitend machen. Dadurch wird es sehr wahrscheinlich, daß bei der einzigen *p*-Absorption der Elektronenübergang vom 2. zu einem unendlich entfernten Niveau stattfindet.

¹ REISS, K. H.: Ann. Phys. (5) 28, 325 (1937).

Die beiden α -Banden werden in Anlehnung an die Bezeichnungsweise der *BALMER-Linien-Serien* des Wasserstoffs mit $\alpha\alpha$ und $\alpha\beta$ bezeichnet. Das Auftreten der intensiven $\alpha\beta$ -Banden ist für die weitere Untersuchung der α -Formen sehr günstig, da die wenig intensiven $\alpha\alpha$ -Banden häufig durch die intensiveren p -Banden überlagert werden



Lage der Banden für Alkohol als Lösungsmittel: Pentaphen: 3140, Phenanthren: 2507, Hexaphen: 3535, 3365, 3205, Tetraphen: 2875, 2775, 2670, Pentacen: 3100, Anthracen: 2515, Tetracen: 2775, Naphthalin: 2210; Iso-pentaphen: 3160, 3030 Å. Benzol absorbiert hier nicht, da an dieser Stelle die p -Absorption liegt. Die Konstante $R_{\alpha\beta}$ beträgt für Alkohol als Lösungsmittel 3244000 cm^{-1} .

Abb. 5. Gegenüberstellung der $\alpha\beta$ -Banden von (links) Pentaphen, Phenanthren, Benzol¹, Pentacen, Anthracen, Iso-tetraphen, (rechts) Hexaphen, Tetraphen, Hexacen, Tetracen, Naphthalin, Isohexaphen mit Ordnungszahlen.

und sich dann höchstens durch kaum merkliche Deformationen der p -Bandenmaxima zu erkennen geben. Da nun das feste Verhältnis der $\alpha\alpha$ - zu den $\alpha\beta$ -Banden festgestellt ist, genügen für die Betrachtung des

¹ Die $\alpha\alpha$ -Bande des Benzols ist hier nicht zu bemerken. An ihrer Stelle liegt die p -Absorption. Der Übergang $\alpha\gamma$ ist von G. SCHEIBE, P. POVENZ u. G. F. LINSTRÖM: Ph. Ch. (B) **20**, 301 (1933) bei 1790 Å beobachtet worden. Aus $\alpha\alpha$ und $\alpha\gamma$ wird die Lage von $\alpha\beta$ zu 2000 Å berechnet. Das ist genau der in der Abbildung angegebene Ort.

Anellierungseffektes die letzteren allein. Sofern auch die $o\alpha$ -Banden deutlich zu erkennen sind, können sie zur Kontrolle dienen.

In Abb. 5 sind die $o\beta$ -Banden in gleicher Weise wie die $o\alpha$ -Banden in Abb. 4 gegenübergestellt. Vergleicht man nun die Wurzeln aus den Wellenlängen dieser Banden bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen, so kommt das *Anellierungsprinzip* wieder sehr klar heraus.

Die Differenzen in *Einheiten* $\sqrt{\text{Å}}$ sind auch hier konstant und die *Ordnungszahlen* dieselben. Man kann aber hier noch weiterhin feststellen, daß die *o*-Formen der *Acene* und *Phene* von gleicher Anzahl Ringen dieselbe Ordnungszahl haben. Es ist also allein die *Zahl der Ringe* bei den beiden Aufbauprinzipien für die Entstehung von *o-Formen gleicher Ordnungszahl* maßgebend. Es ist aber ganz gleichgültig, auf welcher Seite der beiden *Anellierungsrichtungen* die Ringe sich befinden. Nur die Form der Banden ändert sich dann in charakteristischer Weise, indem diese bei der höchstsymmetrischen Anordnung der Ringe in den Acenen am schmalsten sind, sich beim immer noch symmetrischen Phenanthrentypus etwas verbreitern und sich schließlich bei unsymmetrischer Anordnung zu Dupletts aufspalten.

Wenn nun bei den *o*-Formen für das Fortschreiten der Ordnungszahl zwei Benzolkerne nötig sind, so muß das Anfügen nur eines Ringes eine Erhöhung der Ordnungszahl um ein *halbes Anellierungsquant* ergeben, und man erhält dann bei ganz entsprechender Anordnung *halbzahlige Reihen*, deren Glieder sich untereinander wiederum um 1 unterscheiden (Abb. 5, rechte Hälfte). Auch hier sind bei den höchstsymmetrischen Acenen die Banden strukturlos und spalten sich bei immer geringer werdender Symmetrie sogar zu Tripletts auf.

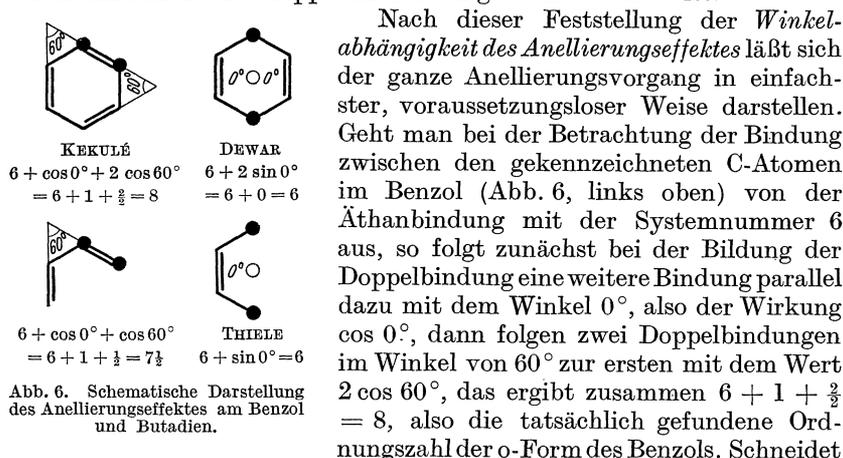
Will man den Vergleich mit dem natürlichen System der Elemente weiterführen, so kann man die *o*-Formen der Kohlenwasserstoffe, die denselben Platz einnehmen, als *organische Isotope* auffassen. Auf der rechten Seite der Abb. 5 sind alle möglichen Plätze besetzt, dagegen sind auf der linken halbzahligen Seite noch zwei Plätze frei. Man kann für diese beiden Kohlenwasserstoffe, von denen das *Hexacen* kürzlich dargestellt, aber noch nicht genau spektrographiert werden konnte, und für das noch unbekanntes *Isohexaphen*, nicht nur die Lage der Absorption, sondern auch die Form und Struktur der Banden voraussagen.

b) Schematische Darstellung des Anellierungseffektes.

Die voranstehenden Untersuchungen zeigen deutlich, daß der Anellierungseffekt eine Folge der *Wechselwirkung zwischen den Bindungen* ist, denn die Ordnungszahl ist eine einfache Funktion der hinzukommenden Ringe. Wenn auch diese Wechselwirkung nicht direkt aus den klassischen Formeln zu entnehmen ist, so läßt sich doch der Anellierungseffekt mit ihrer Hilfe einfach schematisch veranschaulichen, ohne daß es notwendig ist, bei der Hypothese Zuflucht zu suchen.

Aus der Entwicklung der *o*-Reihen hat sich ergeben, daß erst zwei Doppelbindungen beim Übergang vom Äthylen zum Benzol das Fortschreiten der Ordnungszahl um eine Einheit bewirken, wenn sie in einem Winkel von 60° zur Verbindungslinie der beiden gekennzeichneten

C-Atome eintreten. Wäre eine Parallelstellung zweier Doppelbindungen im Benzol möglich, so müßte ein Zuwachs nicht von einer halben, sondern einer ganzen Einheit festzustellen sein. Die Differenz beim Übergang vom *Äthan* zum *Äthylen* beträgt nun tatsächlich eine *ganze Einheit*. Die maximale Wechselwirkung zwischen zwei Bindungen kann demnach stattfinden, wenn sie parallel zueinander stehen, und vermindert sich in den anderen Fällen mit dem \cos des Winkels, den diese Bindungen miteinander einschließen. Dabei wirken aber nur die beiden Bindungen der ersten Doppelbindung aufeinander, während weiterhin nur eine Wechselwirkung zwischen Doppelbindungen, nicht aber zwischen einfachen und doppelten Bindungen festzustellen ist.



In der *p*-Reihe bemerkt man, ausgehend von der DEWAR-Form des Benzols, daß die beiden zur *p*-Bindung parallel gestellten Doppelbindungen ohne Einfluß auf den Grundzustand dieser Bindung mit der Ordnungszahl 6 sind. Das zeigt sich, wenn man eine Doppelbindung herauschneidet. Man kommt dann zur THIELESchen Form des *Butadiens* (Abb. 6, rechts unten), die an derselben Stelle wie die *p*-Form des Benzols absorbiert¹ und daher auch dieselbe Ordnungszahl hat. Der Wirkungslosigkeit der Doppelbindungen in der *p*-Form des Benzols kann man formell Rechnung durch die Angabe, daß ihre Wirkung $\sin 0^\circ$ beträgt. Man hat dann $6 + 2 \sin 0^\circ = 6$, die Ordnungszahl der *p*-Form des Benzols. Setzt man statt $\sin 0^\circ = \cos 90^\circ$, so bedeutet das, daß die Wirkung der Doppelbindungen nicht mit der Richtung

¹ Das Maximum der Absorption der *p*- oder THIELESchen Form des *Butadiens* liegt bei 2078 Å, das der *o*- oder *klassischen Form* bei 2158 Å und ist befreiflicherweise verschwommen, da wegen der freien Drehbarkeit der Doppelbindungen um die einfache die ersteren alle möglichen Stellungen zueinander einnehmen können. Die Absorption wurde gemessen von G. SCHEIBE u. H. GRIEN-EISEN: Ph. Ch. (B) 25, 54 (1934).

des Valenzstriches zusammenfällt. Dies wäre möglich, wenn die Doppelbindungen einerseits und die p -Bindung andererseits senkrecht aufeinanderstehen würden. Es soll aber zunächst nicht versucht werden, diese Erscheinung weiter zu deuten.

Die THIELESche Form des *Butadiens*, die DEWAR-Form des *Benzols* und die GRAEBESche Form des *Anthracens* sind hinsichtlich der p -Bindung wesensgleich. Es bestehen keine typischen, sondern nur *graduelle* Unterschiede je nach dem Grad der Anellierung.

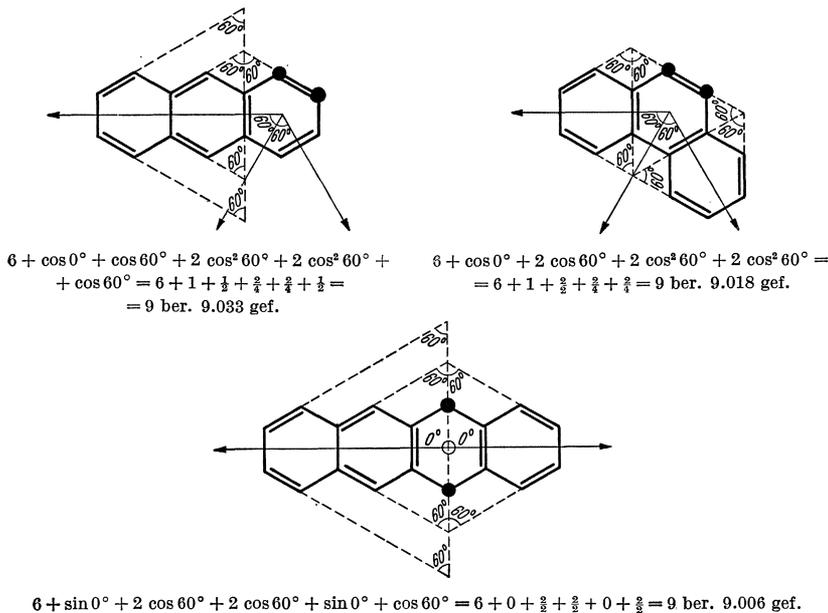


Abb. 7. Schematische Darstellung des Anellierungseffektes an den o -Formen des *Anthracens* und *Phenanthrens* und der p -Form des *Tetracens*.

Es seien hier beispielsweise noch einige kondensierte Kohlenwasserstoffe behandelt (Abb. 7).

Die o -Form des *Anthracens* baut sich auf: aus einer Bindung zwischen den gekennzeichneten C-Atomen mit dem Wert 6, die Bildung der Doppelbindung mit dem Winkel 0° ergibt einen Zuwachs von $\cos 0^\circ$, dann folgt eine Doppelbindung (nach rechts zu) im selben Benzolkern mit dem Wert $\cos 60^\circ$. Die weiteren Ringe liegen ebenfalls in einer Anellierungsrichtung, die mit der maximal wirkenden Richtung einen Winkel von 60° einschließt, so ergibt sich für die folgenden zwei Doppelbindungen mit 60° zur mit $\cos 60^\circ$ wirkenden Doppelbindung $2 \cos^2 60^\circ$ und für den folgenden Ring ebenfalls $2 \cos^2 60^\circ$. Rechts folgt noch die zweite Benzol-Doppelbindung mit $\cos 60^\circ$, das ergibt zusammen $6 + 1 + \frac{1}{2} + \frac{3}{4} + \frac{3}{4} + \frac{1}{2} = 9$, die berechnete Ordnungszahl der o -Form des *Anthracens*. Gefunden wird 9,033 aus der $o\beta$ -Bande.

Für *Phenanthren* ergibt sich nach demselben Verfahren: $6 + \cos 0^\circ + 2 \cos 60^\circ + 2 \cos^2 60^\circ + 2 \cos^2 60^\circ = 6 + 1 + \frac{3}{4} + \frac{3}{4} + \frac{3}{4} = 9$ berechnet, gefunden wird die Ordnungszahl 9,018 aus der $o\beta$ -Bande.

In der p -Reihe findet man z. B. beim *Tetracen*, von der p -Bindung ausgehend: 6, für die nächste Doppelbindung nach rechts $\sin 0^\circ$, die weiteren Doppelbindungen

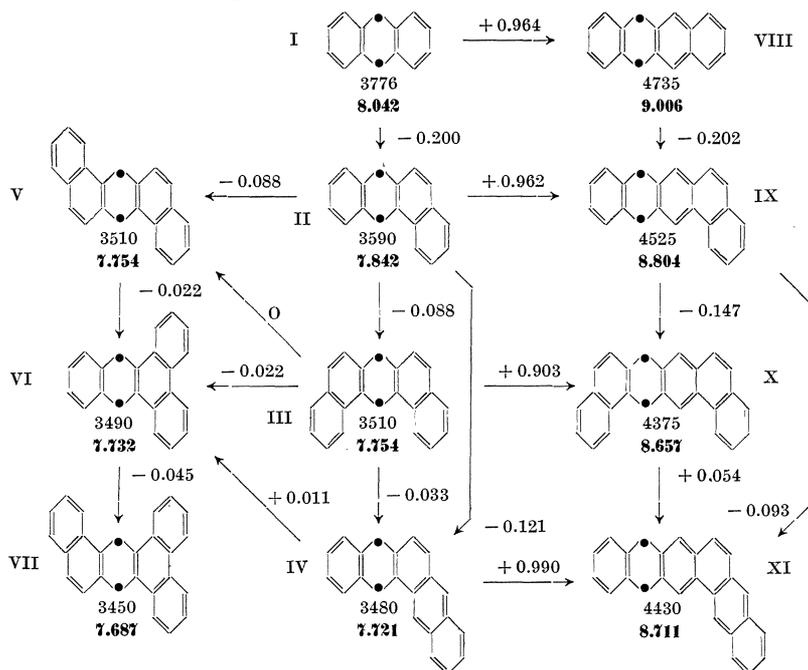
wirken wieder mit \cos und ergeben für den nächsten Ring nach rechts zu $2 \cos 60^\circ$, sodann nochmals $2 \cos 60^\circ$, dann nach links eine Doppelbindung mit $\sin 0^\circ$ und zwei Doppelbindungen mit $\cos 60^\circ$, das ergibt zusammen: $6 + 0 + \frac{2}{3} + \frac{2}{3} + 0 + \frac{2}{3} = 9$, gefunden wird die Ordnungszahl 9,006. Diese Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenze.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich die Bindungen gegenseitig stören. Diese Störung erreicht dort einen Maximalbetrag, wo die Störungsbeiträge von verschiedenen Orten des Moleküls sich auf die mit Punkten gekennzeichnete Bindung konzentrieren und sie lockern.

c) Der Einfluß der angularen Anellierung auf die p -Formen¹.

Im vorangehenden wurde gezeigt, daß sich die ersten Banden der p - oder DEWAR-Formen von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Tetracen und Pentacen um den gleichen Betrag in $\sqrt{\text{Å}}$ unterscheiden und daß diese Kohlenwasserstoffe nach der Gleichung $K_p = \sqrt{R_p \cdot \lambda}$ (K_p ist die Ordnungszahl, $R_p = 1712800$, λ ist die Wellenlänge) die Ordnungszahlen 6, 7, 8, 9, 10 erhalten. Damit ist der *Effekt* der *linearen Anellierung* quantitativ erfaßt worden.

Im folgenden wird nun zunächst am Beispiel des *Anthracens* und *Tetracens* die Wirkung der angularen Anellierung auf die p -Absorption erläutert. (Die erste arabische Ziffer ist die Wellenlänge der ersten Bande in Benzol in Å, die zweite die Ordnungszahl K_p und die Differenzen sind Ordnungszahleneinheiten KE.)



¹ CLAR, B. 73, 596 (1940).

Wie aus nebenstehendem Schema ersichtlich, ist die Wirkung der *angularen Anellierung* in allen Fällen negativ, eine Tatsache, die sich zur Zeit noch nicht einfach erklären läßt, und die bei anderen Substituenten und in der *o*-Reihe nicht zu beobachten ist. Der Beitrag des ersten angularen Ringes beträgt beim *Anthracen* I → II wie beim *Tetracen* VIII → IX — 0,2 KE, so daß der Unterschied zwischen II und IX wie zwischen *Anthracen* und *Tetracen* immer noch rund 1 KE ist. Die *p*-Banden von *Tetraphen* (II) und *Isopentaphen* (IX) sind in Abb. 8 dargestellt. Während der Beitrag der angularen Anellierung bei den *p*-Banden negativ ist, ist er bei den *o*-Banden (hier nicht eingezeichnet) positiv. Dadurch wird eine verschieden starke *Überlagerung* der *p*-Banden durch die nach Rot verschobenen *o*-Banden hervorgerufen, die sich in einem Verschwimmen der Banden äußert, besonders beim *Tetraphen*.

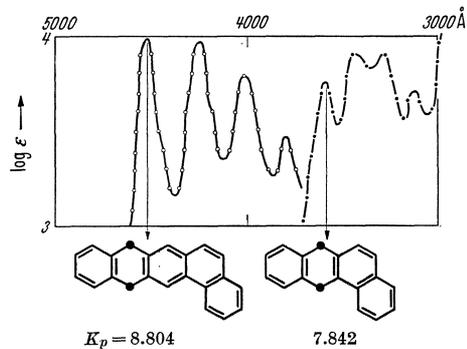


Abb. 8. *p*-Banden der Absorptionsspektren von Tetraphen und Isopentaphen in Benzol.

Die Wirkung eines weiteren hinzukommenden Ringes ist geringer als die des ersten: beim *1.2,7.8-Dibenz-anthracen* (III) — 0,088, beim *1.2,9.10-Dibenz-tetracen* (X) — 0,147. Sie ist deutlich verschieden und beträgt im ersten Falle weniger, im zweiten mehr als die Hälfte des Beitrages des ersten Ringes. In Abb. 9 ist die *p*-Absorption der beiden Kohlenwasserstoffe wiedergegeben. Das Verschwimmen der Banden aus den erwähnten Gründen ist, wie nicht anders zu erwarten, noch stärker geworden.

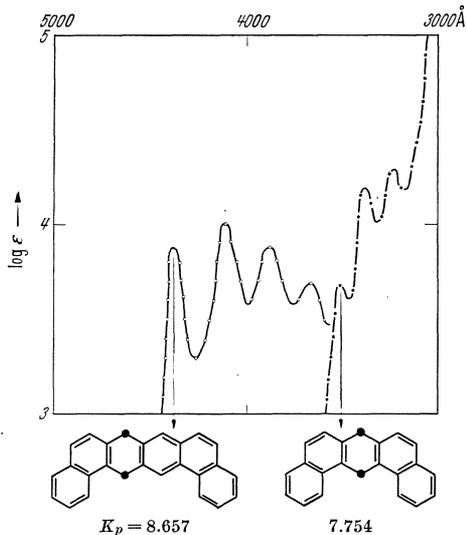


Abb. 9. *p*-Banden der Absorptionsspektren von 1.2,7.8-Dibenz-anthracen und 1.2,9.10-Dibenz-tetracen in Benzol.

Erfolgt die zweite Anellierung nicht heteronuclear, sondern homonuclear in der Richtung des ersten Ringes, so liegen die Differenzen (II → IV = — 0,121, IX → XI = — 0,093) näher beieinander.

Werden an Anthracen zwei *angular* Ringe nicht wie beim *1.2,7.8-Dibenzanthracen* III *cis-bisangular*, sondern *trans-bisangular* wie beim *1.2,5.6-Dibenzanthracen* V angefügt, so ist in beiden Fällen die Lage der Bande und die Ordnungszahl dieselbe (Abb. 10, linkes Spektrum). Hingegen ist der Einfluß der doppelten Anellierung etwas

größer, wenn sie *homonuclear* erfolgt. Die Ordnungszahl des so entstandenen *1,2,3,4-Dibenzanthracens* VI (Abb. 10, mittleres Spektrum) liegt sehr nahe der des ebenfalls durch *homonucleare* Anellierung entstandenen *Pentaphens* IV. Mit einem weiteren Ring entsteht aus VI schließlich *1,2,3,4,5,6-Tribenzanthracen* VII (Abb. 10, rechtes Spektrum). Die Wirkung des dritten Ringes ist nur noch $-0,045$ KE.

Abgesehen von den feineren Unterschieden zwischen *homonuclear*- und *heteronuclear-angularer* Anellierung beträgt der Einfluß des ersten

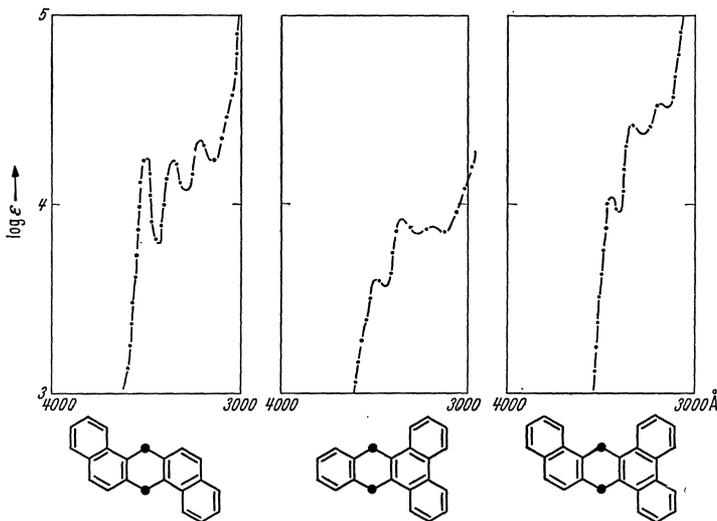
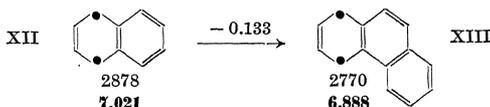


Abb. 10. *p*-Banden der Absorptionsspektren von 1,2,5,6-Dibenzanthracen, 1,2,3,4-Dibenzanthracen und 1,2,3,4,5,6-Tribenzanthracen in Benzol.

Ringes $-0,2$, des zweiten Ringes $-0,1$ und des dritten Ringes rund $-0,05$ KE, insgesamt für drei Ringe nur ein Drittel der Wirkung, die von einem linearen Ring in positiver Richtung erzielt wird.

Wird an die *p*-Form des *Naphthalins* XII ein angularer Ring angefügt, so entsteht die *p*-Form des *Phenanthrens* XIII:



Der Effekt ist geringer als beim Anthracen und Tetracen $-0,133$ KE (*p*-Absorption des Phenanthrens s. Abb. 11, rechtes Spektrum. Die ersten beiden schmaleren, gestrichelten Banden sind *o*-Banden, s. unten). Eine willkommene Kontrolle für die Richtigkeit der Zuordnung der *p*-Bande des Phenanthrens besteht im Vergleich des nach einem später zu beschreibenden Verfahren¹ berechneten und gefundenen Potential

¹ CLAR, E.: B. **73**, 104 (1940).

des zugehörigen *1.4-Phenanthrenchinons*. Es beträgt nach der Berechnung $+0,5232$ Volt, gefunden wurde von L. F. FIESER¹ $+0,523$ Volt. Dieselbe Kontrolle bei den Benzologen der Anthracene und der entsprechenden Anthrachinone zeigt, soweit die Potentiale bekannt sind, die Richtigkeit der Zuordnung der *p*-Banden².

Ein interessanter Anellierungseffekt wird beobachtet, wenn an einem angularen Ring ein weiterer nicht in derselben Richtung, sondern *parallel-linear* angefügt wird, z. B. an die *p*-Form des Phenanthrens XIII beim Übergang zum *Chrysen* XIV (Abb. 11).

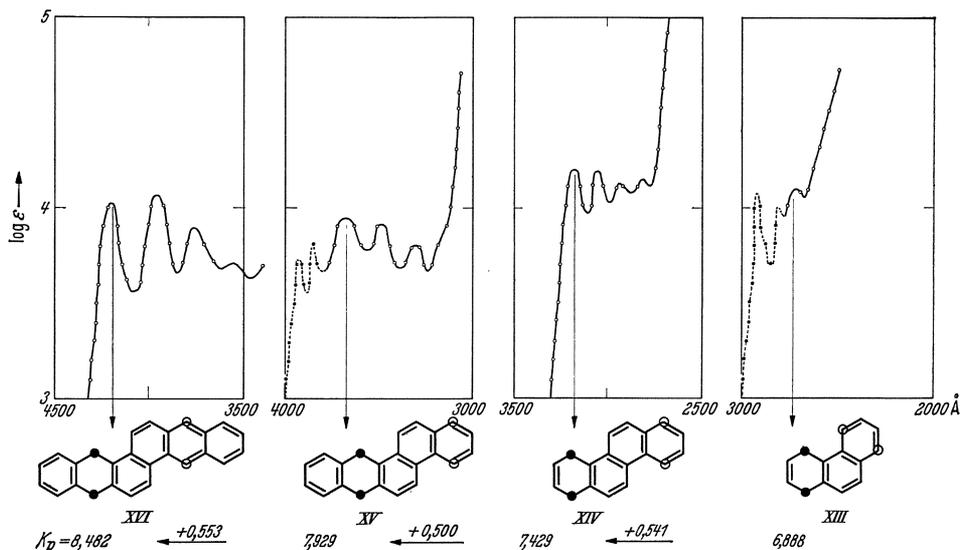


Abb. 11. Gegenüberstellung der *p*-Banden von Phenanthren und Chrysen in Alkohol, 3,4-Benz-tetraphen und Anthraceno-[2'.1':1.2]-anthracen in Benzol, eine halbzahlige *p*-Reihe ergebend.

Die Wirkung ist *stark positiv* ($+0,541$ KE). Der nächste Ring, linear in der Richtung der *maximalen Wirkung* anelliert, sollte einen Zuwachs von 1 KE bringen, er beträgt jedoch nur $+0,500$ KE beim 3,4-Benz-tetraphen XV (Abb. 11). Ein weiterer Ring in der *parallel-linearen* Richtung ergibt Anthraceno-[2'.1':1.2]-anthracen XVI (Abb. 11) mit einer Zunahme der Ordnungszahl um $+0,553$ KE. Die Wirkung aller drei Ringe ist also fast gleich. Dieser merkwürdige Effekt kann wohl nur so zu erklären sein, daß jeder dieser Ringe nicht nur auf die Bindung zwischen den beiden Punkten, sondern auch auf die zwischen den mit Ringen bezeichneten Stellen wirkt. Die Verteilung der Wirkung auf zwei *p*-Bindungen ergibt eine Halbierung des Anellierungseffektes, und es entsteht so eine *halbzahlige Reihe*. Allerdings sind in XV die beiden *p*-Bindungen nicht ganz gleichwertig. Es ist bemerkenswert, daß gerade hier die Intensität etwas geringer ist und die Wiederherstellung der Symmetrie einen größeren Zuwachs bringt.

¹ FIESER, L. F.: Am. Soc. **51**, 3102 (1929).

² CLAR, E.: B. **73**, 104 (1940).

Man müßte also in diesen Fällen zwei *p*-Formen annehmen, in denen sich einmal die reaktive Bindung zwischen den Punkten und einmal nach entsprechender Umlagerung der Doppelbindungen zwischen den Ringen befindet.

d) Der Einfluß der angularen Anellierung auf die *o*-Formen¹.

Bei der Entwicklung der Reihen der *o*-Formen ist gezeigt worden, daß jeder hinzukommende Ring mit $\cos 60^\circ = 1/2$ oder mit jeder Doppelbindung mit $\cos^2 60^\circ = 1/4$ wirkt, wenn die Anellierungsrichtung im Winkel von 60° zur maximal wirksamen Richtung liegt. Dabei haben sich die folgenden Ordnungszahlen für die *o*-Formen der Kohlenwasserstoffe ergeben: *Benzol* 8, *Naphthalin* $8^{1/2}$, *Anthracen* und *Phenanthren* 9, *Tetracen* und *Tetraphen* $9^{1/2}$, *Pentacen* und *Pentaphen* und *Isopentaphen* 10, *Hexacen*, *Hexaphen* und *Isohexaphen* $10^{1/2}$.

Es soll nun weiter der Einfluß einer Anellierung untersucht werden, die nicht nach den Bauprinzipien der *Acene* und *Phene* erfolgt. Da Phenanthren und die höheren Phene selbst *gewinkelte* Kohlenwasserstoffe sind, werden im folgenden nur jene *o*-Formen als *angular* bezeichnet, bei denen Ringe nicht in der Fortsetzung der *Anellierungsrichtung* des Phenanthrens und der Phene liegen. Die erste *angulare* Anellierung in diesem Sinne kann daher erst beim Phenanthren stattfinden.

Im nachstehenden Schema wird ihr Effekt bei den *o*-Formen von *Phenanthren* I, *Anthracen* XII, *Tetraphen* II, *Pentaphen* III und *Isopentaphen* IV dargestellt². (Die angularen Ringe sind durch Kreuze gekennzeichnet.)

Der Übergang vom *Phenanthren* I zum *Chrysen* V und weiterhin zum *Picen* IX bringt einen Zuwachs von je $1/4$ KE (0,219 bzw. 0,259). Das bedeutet, daß jeder *angulare* Ring die halbe Wirkung eines Ringes in der Anellierungsrichtung der Phene hat, was auf den Winkel von 60° zurückgeführt werden kann, den der *angulare* Ring mit dieser Richtung einschließt.

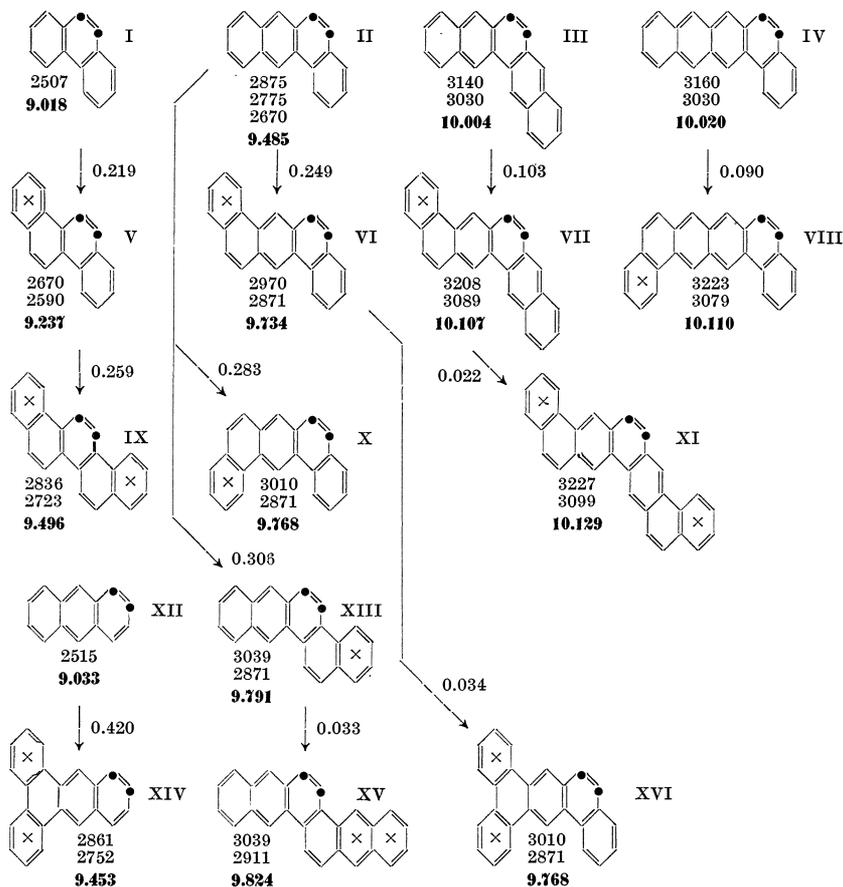
Ähnliche Wirkungen können an der mit Phenanthren „*isotopen*“ *o*-Form des *Anthracens* XII festgestellt werden. Zwei *angulare* Ringe ergeben eine Zunahme von 0,420 KE zum *1.2,3.4-Dibenzanthracen* XIV, statt rund $1/2$ KE, wie nach obigem zu erwarten wäre.

Vom *Tetraphen* II zum *8.9-Benz-tetraphen* (1.2,5.6-Dibenzanthracen) VI und zum *10.11-Benz-tetraphen* (1.2,7.8-Dibenzanthracen) X nimmt die Ordnungszahl um 0,249 bzw. 0,283 KE zu, zum *3.4-Benz-tetraphen* XIII etwas mehr, 0,306 KE. Immerhin liegen die Verhältnisse für die

¹ CLAR, E.: B. **73**, 600 (1940).

² Die Zahlen ohne Dezimalpunkt sind die Wellenlängen der einfachen oder aufgespaltenen $\alpha\beta$ -Bande. Die Zahl mit dem Dezimalpunkt ist die Ordnungszahl, die bei aufgespaltenen Banden aus dem Mittel berechnet wurde nach der Gleichung: $K_o = \sqrt{R_{o\beta} \cdot \lambda}$. Darin ist die Konstante $R_{o\beta} = 3208000$, λ die Wellenlänge. Letztere bezieht sich auf Alkohol als Lösungsmittel. Wo die Verwendung von Alkohol wegen Schwerlöslichkeit nicht möglich war, wurde der in Benzol gefundene Wert λ um 1% vermindert. Diese Korrektur ergab sich aus zahlreichen Aufnahmen, wo beide Lösungsmittel verwendet werden konnten.

erste angular Anellierung noch so, wie bei Phenanthren und Anthracen. Dagegen ist der Effekt für die zweite Anellierung deutlich geringer und beträgt von XIII zu XV 0,033, von VI zu XVI 0,034, und von X zu XVI 0 EK.

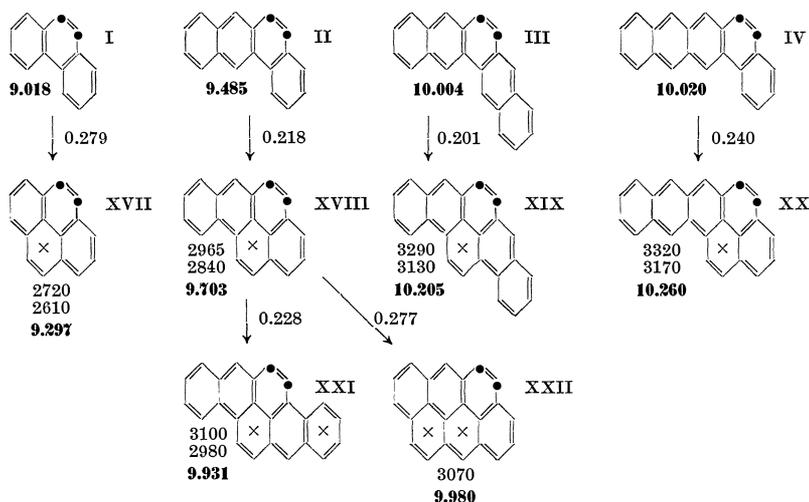


Beim *Pentaphen* III und *Isopentaphen* IV ist schon die Wirkung der ersten angularen Anellierung geringer. Der Übergang zu *3.4-Benz-pentaphen* VII und *11.12-Benz-isopentaphen* VIII bringt nur noch eine Zunahme von 0,103 bzw. 0,090 KE. Eine weitere Verringerung des Zuwachses ergibt die zweite angular Anellierung von VII zu *3.4.9.10-Dibenz-pentaphen* XI mit 0,022 KE.

Alles in allem sind die Verhältnisse auch bei den komplizierten, durch angular Anellierung entstandenen Kohlenwasserstoffen noch so übersichtlich, daß sich auch für sie nach dem *Anellierungsverfahren* bestimmte zahlenmäßige Voraussagen hinsichtlich des Spektrums und der chemischen Reaktivität machen lassen.

e) Zu *o*-Formen des Pyrens führende Anellierungen¹.

Im vorhergehenden Abschnitt sind nur solche Benzologen betrachtet worden, bei denen der hinzukommende Ring zwei Doppelbindungen mitbringt. Vom *Phenanthren* I ausgehend, kommt bei Anellierung in 4.5-Stellung zum *Pyren* XVII nur eine Doppelbindung hinzu. Die Wirkung ist ähnlich wie beim Übergang von II, III und IV zu *3.4-Benzpyren* XVIII, *3.4,9.10-Dibenzpyren* XIX und *Naphtho-[2'.3':3.4]-pyren* XX. Sie beträgt 0,279, 0,218, 0,201 und 0,240 KE. Die hinzukommende Doppelbindung hat also denselben Wert (rund $\frac{1}{4}$ KE), wie eine in den einfachen Phenolen. Anscheinend ist diese Anellierungsrichtung mit der der Phene gleichwertig, und die Doppelbindung wirkt wie bei diesen durch eine Doppelbindung des Mittelkernes hindurch auf die gekennzeichnete *o*-Stellung mit $\cos^2 60^\circ = \frac{1}{4}$.



Ein weiterer angularer Ring mit zwei Doppelbindungen an XVIII angeschlossen, ergibt wie sonst, beim *3.4,8.9-Dibenzpyren* XXI eine Zunahme von 0,228 KE. Eine zweite Anellierung mit nur einer Doppelbindung nach Art der Pyren-Bildung liefert von XVIII zum *Anthanthren* XXII wieder 0,277. Über einen anderen nur den Pyrenen eigentümlichen Zustand wird später (S. 39) berichtet werden.

***o*'-Formen zweiter Ordnung.** Das *Anellierungsverfahren* hat ergeben, daß sich die Doppelbindungen in einem aromatischen Ringsystem gegenseitig stören. Dieser Effekt erreicht an gewissen Stellen des Moleküls ein Maximum. Es sind dies jene mit Punkten gekennzeichneten Stellen, die im Absorptionsspektrum besonders hervortreten.

Über das Verhalten der Doppelbindungen an anderen Stellen haben sich noch keine Feststellungen machen lassen. Im Spektrum mancher Phene können noch Banden beobachtet werden, die ihrer Struktur

¹ CLAR, E.: B. **73**, 603 (1940).

nach nur *o*-Banden sein können. Es sind dies die im Absorptionsspektrum des *Phenanthrens*, die mit *o'* α und *o'* β bezeichneten Banden (Abb. 12). Da beim *Phenanthren* bereits eine *p*-Form in 1.4- und eine *o*-Form in 9.10-Stellung festgestellt wurde, bleiben für eine *o'*-Form zweiter Ordnung nur die Stellungen 1.2 und 3.4 übrig. Eine Entscheidung zwischen beiden wird durch den Umstand ermöglicht, daß die entsprechenden *Chinone* bekannt sind. Das Potential des 1.2-*Phenanthrenchinons* beträgt +0,660, das des 3.4-*Phenanthrenchinons* +0,621

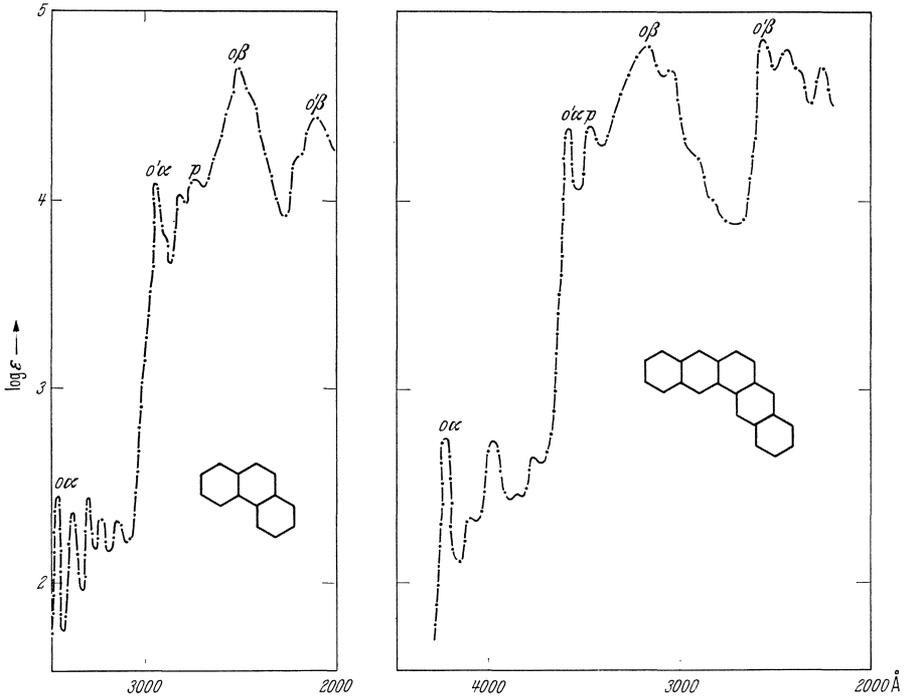
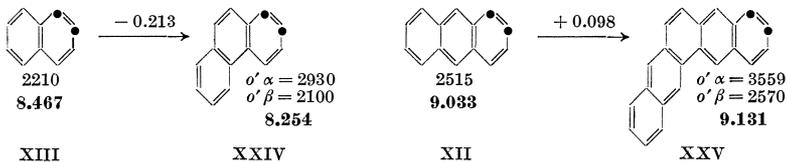


Abb. 12. Absorptionsspektren von *Phenanthren* (in Alkohol) und *Pentaphen* (in Benzol; ab 2800 Å in Alkohol).

nach L. F. FIESER¹. Die Berechnung nach dem später anzugebenden Verfahren (S. 43) ergibt, ausgehend von der *o'* α -Bande bei 2930 Å, ein Potential von +0,659 Volt, so daß kein Zweifel sein kann, daß es sich um eine *o'*-Form in 1.2-Stellung (Formel XXIV) handelt, die vom *Naphthalin* XXIII durch *angulare* Anellierung abgeleitet werden kann:



¹ FIESER, L. F.: Am. Soc. 53, 793 (1931).

Dabei wird eine an *o*-Formen bisher nicht beobachtete Verminderung der Ordnungszahl um $-0,213$ KE festgestellt, die etwa dem sonst positiven Beitrag entspricht.

Im sehr ähnlichen Spektrum des *Pentaphens* (Abb. 12, rechts) bemerkt man auch eine α - und β -Absorption, entsprechend der Formel XXV. Sie kann von der *o*-Form des *Anthracens* XII durch doppelte angulare Anellierung hergeleitet werden. Da das entsprechende Chinon zu XXV nicht bekannt ist, kann eine Kontrolle hier leider nicht vorgenommen werden.

Man sieht, daß sich die Zuordnung der in wenigen Fällen nach der fast vollständigen Auflösung der Spektren¹ nach dem *Anellierungsverfahren* noch verbleibenden Banden viel komplizierter gestaltet. Ohne Kontrollmöglichkeit ist daher die größte Vorsicht geboten. Im Hinblick auf die Probleme der *Mesomerie* ist aber gerade hier die weitere Forschung von großer Bedeutung.

f) Verwendung des Anellierungsverfahren zur Ermittlung der Konstitution².

Nachdem die Effekte der *linearen* und *angularen* Anellierung dargestellt wurden, soll nun an einem Beispiel gezeigt werden, wie die gewonnenen Erfahrungen zur Ermittlung der chemischen Konstitution verwendet werden können.

Von einem aromatischen Kohlenwasserstoff ist durch die Synthese bekannt, daß er aus *sechs kondensierten Benzolkernen* besteht, die Art ihrer Verschmelzung ist jedoch unbekannt. Unter den vielen Möglichkeiten gibt es auch die eines *Hexaphens*. Für seine *o*-Form berechnet sich nach der schematischen Darstellung in Abb. 13:

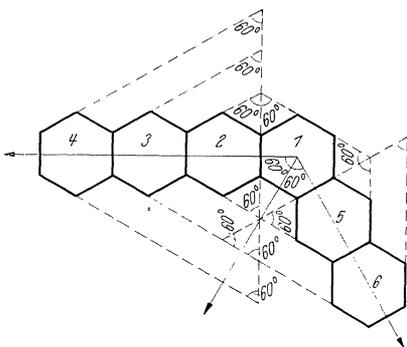


Abb. 13. *o*-Form des Hexaphens.

Für den Ring 1 ergibt sich: Für die erste Bindung zwischen den beiden Punkten die Grundzahl 6, bei der Bildung der Doppelbindung folgt eine Bindung im Winkel von 0° , also mit der Wirkung $\cos 0^\circ = 1$, in demselben Kern befinden sich noch zwei Doppelbindungen mit 60° zur ersten, das gibt $2 \cos 60^\circ = 1$. Mit Ring 2 kommen zwei Doppelbindungen hinzu, die im Winkel von 60° zur mit $\cos 60^\circ$ wirksamen Doppelbindung des Ringes 1 stehen, also mit der Wirkung $2 \cos^2 60^\circ = 1/2$. Dasselbe ist in den Ringen 3 und 4 der Fall und gibt einen Zuwachs von $4 \cos^2 = 1$. In den Ringen 5 und 6 stehen die Doppelbindungen wieder mit 60° zur mit $\cos 60^\circ$ wirksamen Doppelbindung des Ringes 1, was noch einen Zuwachs von $4 \cos^2 60^\circ = 1$ ergibt. Zusammen: $6 + \cos 0^\circ + 2 \cos 60^\circ + 2 \cos^2 60^\circ$

¹ Die Teilbanden einer Gruppe (Kernschwingungsbanden), die sich bekanntlich von der 1. Bande um den gleichen Betrag in cm^{-1} unterscheiden, haben für das *Anellierungsverfahren* keine Bedeutung. Die bisweilen aufgespaltenen β -Banden sind aber nicht als Teilbanden in diesem Sinne zu betrachten, da die Aufspaltung von der Symmetrie abhängig ist und bei hoher Symmetrie, z. B. beim *Anthracen*, verschwindet.

² CLAR, E.: B. **73**, 81 (1940).

$+ 4 \cos^2 60^\circ + 4 \cos^2 60^\circ = 6 + 1 + 1 + 1/2 + 1 + 1 = 10\frac{1}{2}$, die Ordnungszahl der *o*-Form des *Hexaphens*.

Gefunden wird aus der ersten *oα*-Bande des Spektrums aus Abb. 14 10.487, und aus dem mittleren Wert (3366 Å, korrigiert für Alkohol als Lösungsmittel) der dreifach aufgespaltenen *oβ*-Bande 10.45, im Mittel aus *oα* und *oβ* 10.47 statt 10.50 wie berechnet.

Zur Ermittlung der Ordnungszahl der *p*-Form des *Hexaphens* ist es wesentlich, festzustellen, daß es vier linear verknüpfte Ringe enthält und damit ein Abkömmling des Tetracens II ist. Von diesem muß es sich um denselben Betrag in Ordnungszahleneinheiten (KE) unterscheiden, wie die *p*-Form des *Pentaphens* III von der des *Anthracens* I. Da dieser Betrag der zweifachen angularen Anellierung (0.3 KE) bekannt ist, müssen folgende Beziehungen zwischen den *p*-Formen der Kohlenwasserstoffe bestehen.

Die berechnete Ordnungszahl der *p*-Form des *Hexaphens* IV ist demnach 8.7. Gefunden wird aus der ersten *p*-Bande 8.711. Die gefundene Differenz zwischen den *p*-Formen von *Pentaphen* und *Hexaphen* beträgt 0.99 statt 1, wie berechnet. Damit ist eine vollständige Analyse des Absorptionsspektrums des *Hexaphens* gegeben, die in Übereinstimmung der Konstitution steht.

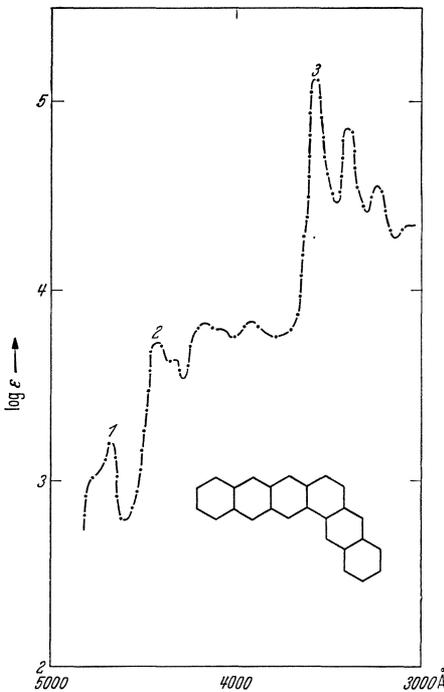
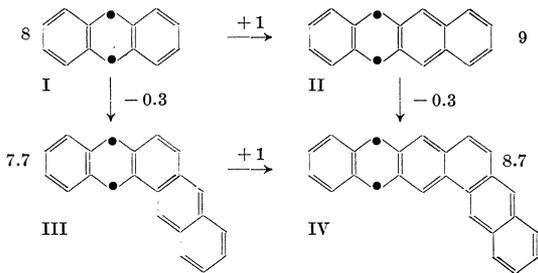


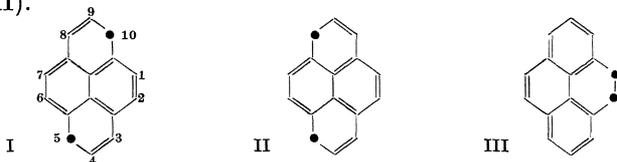
Abb. 14. Absorptionsspektrum des Hexaphens in Benzol. Lage der Banden in Å: 1. Gruppe *oα* 4670; 2. Gruppe, *p*-Form 4430, 4160, 3920; 3. Gruppe, *oβ* 3570, 3390, 3240.



g) Andere Formen bei Kohlenwasserstoffen mit dichterem Verschmelzung der Ringe.

α) Pyren. Bisher wurden meist nur jene Kohlenwasserstoffe betrachtet, in denen die Ringe mit höchstens einer gemeinsamen Sechseck-

seite verschmolzen sind. Diese *Acene* und *Phene* haben stets eine *o*- und eine *p*-Form. Es wurden aber auch *o*-Formen des *Pyrens* und seiner Benzologen aus *o*-Formen der *Phene* nach den Regeln der *o*-Anellierung abgeleitet. Die *Pyrene* können aber schon ihrer Formel nach in keiner *p*-Form auftreten, da keine freie *p*-Stellung vorhanden ist. An ihrer Stelle tritt eine neue nur den Pyrenen eigentümliche *pyr*-Form auf (I oder II).



Wie bekannt und durch die ausgedehnten Untersuchungen von H. VOLLMANN, H. BECKER, M. CORELL und H. STREECK¹ weiterhin an zahlreichen Beispielen festgestellt wurde, reagiert *Pyren* fast nur an den Benzolkernen, die dem horizontalen Naphthalinrest oben und unten aufgepfropft sind. Nur *Ozon* wird an die Doppelbindung der *o*-Form III angelagert, da ja für diesen zweiwertigen Rest die Entfernung der durch Punkte in I und II gekennzeichneten C-Atome nicht überbrückbar ist.

Will man eine Entscheidung zwischen den Formen I und II treffen, so kann das auch hier durch das *Anellierungsverfahren* geschehen². In der Form I kann nur die Anellierung in den Stellungen 3.4 und 8.9 eine stetige Änderung der Ordnungszahl bringen, während es in der Form II die Stellungen 3.4 und 9.10 sind. Es hat sich nun gezeigt, daß die Absorption, die der Form I oder II zuzuordnen ist, um den gleichen Betrag in $\sqrt{\text{Å}}$ nach Rot verschoben wird, wenn der erste Ring in 3.4- und der zweite Ring in 8.9-Stellung angefügt wird. Die Ordnungszahlen sind für *Pyren* 6,049, *3.4-Benzpyren* 6,500 und *3.4, 8.9-Dibenz-pyren* 7,000. Unter Verwendung derselben Konstante würde das sich von der Form II ableitende *3.4, 9.10-Dibenz-pyren* die Ordnungszahl 6,568 erhalten. Das Ergebnis ist eindeutig. Nur *3.4, 8.9-Dibenz-pyren* steht in einfacher Beziehung zum Pyren. Daher muß auch *Pyren* zumindest stark überwiegend in der Form I und nicht II vorliegen. Die letztere wird beim *3.4, 9.10-Dibenz-pyren* erst durch die Anellierung erzwungen. Die Absorptionsspektren des *Pyrens* und der *Dibenz-pyrene* sind in Abb. 15 dargestellt.

Im *Absorptionsspektrum* des *Pyrens* erkennt man die Absorption einer *o*-Form (III) mit den Elektronenübergängen $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ und $\alpha\gamma$ in der ersten, dritten und vierten Bandengruppe. Ihr Verhalten bei der Anellierung wurde bereits früher erläutert. Für eine *pyr*-Form bleibt also nur die zweite Bandengruppe. Ihr *Anellierungseffekt* geht aus der Abb. 15 klar hervor.

Wenn diese Untersuchungen ergeben haben, daß im Pyren die Stellungen 5 und 10 bzw. 3 und 8 eine besondere chemische Reaktivität

¹ VOLLMANN, H., H. BECKER, M. CORELL u. H. STREECK: A. 531, 1 (1937).

² CLAR, E.: B. 69, 1671 (1936).

erwarten lassen, so kann man voraussagen, daß Additionsreaktionen dort eintreten werden. Für den Verlauf einer Di-Substitution wird entscheidend sein, ob das Mono-Substitutionsprodukt mehr in der

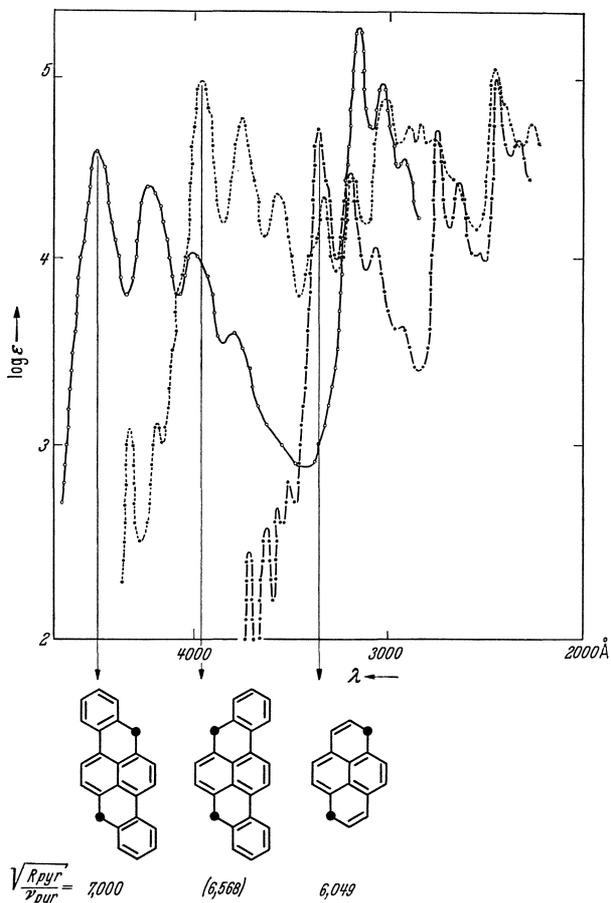
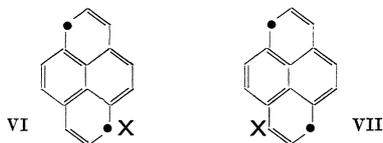


Abb. 15. Absorptionsspektren von *Pyren*, *3,4,9,10-Dibenzpyren* und *3,4,8,9-Dibenzpyren*.

Form VI oder VII vorliegt. Die Tatsache, daß mehr 3.10- als 3.8-Derivat erhalten wird, spricht für ein Überwiegen der Form VII.



Ein Vergleich der Anellierungseffekte der *pyr*-Formen mit den *o*- und *p*-Formen zeigt, daß die ersteren durch den Umstand, daß

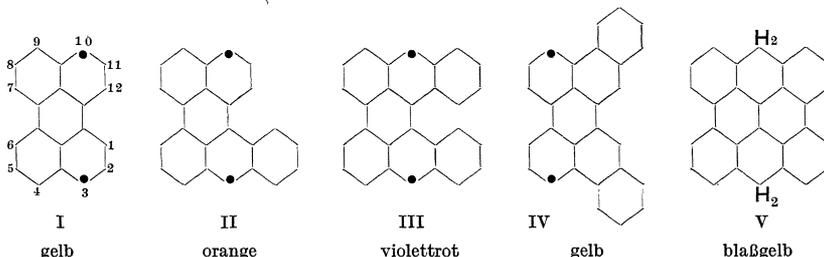
erst zwei hinzukommende Ringe das Fortschreiten der Ordnungszahl um eine Einheit bewirken, den *o*-Formen ähneln. Da aber nur ein Elektronenübergang festzustellen ist, auf den keine weiteren folgen, und der auf Photo-Ionisation hinweist, stehen die *pyr*-Formen in dieser Hinsicht den *p*-Formen näher.

Interessant ist ferner der Vergleich der vom Elektronenübergang unabhängigen Konstanten der *o*-, *p*-, *asymm-pyr*- und *symm-pyr*-Formen mit den *Entfernungen* der zugehörigen C-Atome:

		Entfernung in Sechseckseiten	
		Gefunden	Berechnet
R_o	$16.954 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$	1.000	1.000
R_p	6.851×10^6 „	2.475	2.000
$R_{asymm-pyr}$. . .	4.937×10^6 „	3.434	4.000
$R_{symm-pyr}$. . .	4.346×10^6 „	3.901	4.359

Der obigen Zusammenstellung kann man entnehmen, daß die *R*-Werte den *Entfernungen* der beiden C-Atome in grober Übereinstimmung *umgekehrt proportional* sind. Eine glatte Proportionalität ist bei dem verschiedenen Bau der Kohlenwasserstofftypen auch nicht zu erwarten. Das bedeutet, daß mit wachsender Entfernung der C-Atome die Formen schon ohne Anellierung zunehmend reaktiver werden, was den experimentellen Erfahrungen entspricht.

β) **Perylen**¹. Der Anellierungseffekt beim Perylen kann schon durch flüchtige Betrachtung festgestellt werden. *Perylen* I ist gelb, *1.2-Benz-perylen* II orange und *1.2, 11.12-Dibenz-perylen* III ist violettrot. Hingegen ist *2.3, 10.11-Dibenz-perylen* IV nur gelb. Die Farbe verschwindet beim *1.2, 11.12-Dibenz-3.10-dihydro-perylen*, das eigentlich nur noch ein Phenanthren-Derivat ist, bis auf ein blasses Gelb.

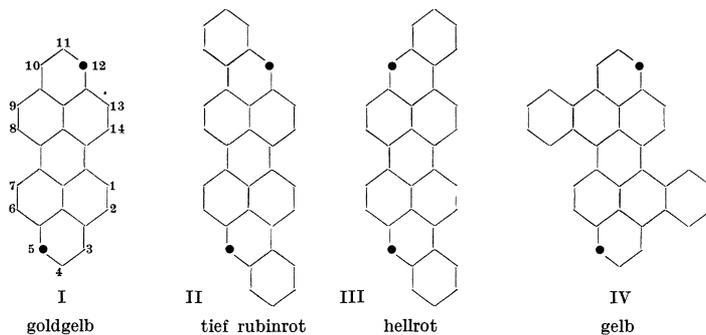


Eine Überschlagsberechnung ergibt, daß erst zwei Ringe bei III die Zunahme der Ordnungszahl um eine Einheit bewirken. Daraus und aus der Feststellung, daß die Anellierungsrichtung von maximaler Wirkung eine *parallel-lineare* ist, ergibt sich eine große Ähnlichkeit mit dem bereits früher beschriebenen *Anellierungseffekt* in der *parallel-linearen Reihe* der *p*-Formen.

γ) **Peropyren**¹. *Peropyren* I kann vom *Perylen* durch zwei in den *peri*-Stellungen angefügte Ringe in derselben Weise hergeleitet werden, wie Pyren von *Naphthalin*. Auch bei der Anellierung verhält sich Pero-

¹ CLAR, E.: Privatmitteilung.

pyren ähnlich wie Pyren. Die Gegenüberstellung von *Peropyren* I, 3.4, 10.11-Dibenz-peropyren (Isoviolanthren) II und 3.4, 11.12-Dibenz-peropyren III (Violanthren) zeigt, daß der Übergang von I zu II vom größten Anellierungseffekt begleitet ist. Von I zu III ist er etwas kleiner. Bei III dürfte nach den Erfahrungen beim Pyren eine neue, unsymmetrische Form auftreten. Die Änderung der Farbe beim Übergang von I zu IV ist sehr gering. Diese Anellierungsrichtung ist demnach die der geringsten Wirkung.



Wenn auch beim *Perylen* und *Peropyren* noch keine quantitativen Untersuchungen vorliegen, so zeigt sich doch schon durch den Augenschein, daß der Aufbau auch dieser komplizierten Kohlenwasserstoffe nach wenigen einfachen Prinzipien erfolgt.

b) Die Berechnung der Potentiale der Chinone aus den Ordnungszahlen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe nach dem Anellierungsverfahren¹.

Die Erfahrung hat ergeben, daß einem sehr reaktionsfähigen Kohlenwasserstoff ein wenig reaktionsfähiges Chinon entspricht und umgekehrt. So ist z. B. *Pentacen* höchst reaktiv, *Pentacenchinon* aber nicht mehr verküppbar, während dem wenig reaktionsfähigen *Benzol* das sehr reaktive *p-Chinon* entspricht.

Dieser Vergleich bezieht sich aber nicht auf die Kohlenwasserstoffe als solche, sondern genauer auf ihre *o*- oder *p*-Formen, für deren Reaktivitäten die aus den Absorptionsspektren errechneten *Ordnungszahlen* K_o oder K_p ein genaues Maß liefern. Die *Reaktivität eines Chinons*, d. h. sein Bestreben, mehr oder weniger energisch Wasserstoffatome an sich zu reißen, wird durch sein *Reduktionspotential* bestimmt². Bereits im voranstehenden wurde der Einfluß der Anellierung auf diese Potentiale erörtert. Mit Hilfe des *Anellierungsverfahrens* sollen nun die Zusammenhänge quantitativ wiedergegeben werden.

¹ CLAR, E.: B. **73**, 104 (1940).

² Sämtliche Potentiale sind den Arbeiten von L. F. FIESER und *Mitarbeitern* entnommen: CONANT u. FIESER: Am. Soc. **46**, 1864 (1924); FIESER: Am. Soc. **51**, 3102 (1929); L. F. FIESER u. M. PETERS: Am. Soc. **53**, 793 (1931); L. F. FIESER u. E. M. DIETZ: Am. Soc. **53**, 1128 (1931).

Trägt man die Potentiale der *p*-Chinone E_o gegen die Ordnungszahlen der *p*-Formen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe K_p auf, so erhält man die in Abb. 16 wiedergegebene Kurve. Sie enthält der Anschaulichkeit wegen nur die einfachsten Formen. Die folgende Tabelle 1

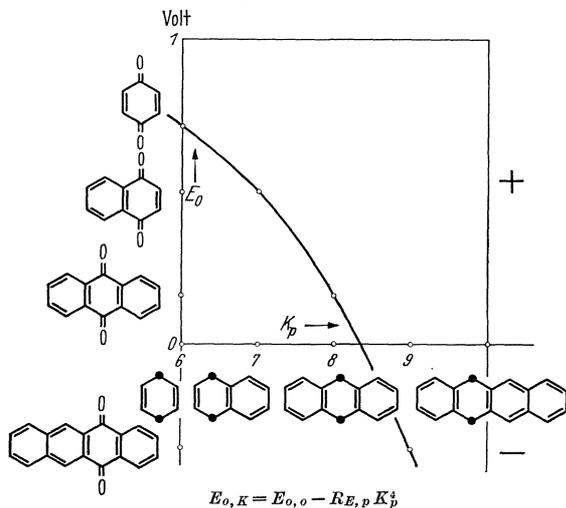


Abb. 16. Potentiale der *p*-Chinone, aufgetragen gegen die Ordnungszahlen der *p*-Formen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

gibt eine Übersicht über die zahlenmäßige Übereinstimmung. Sie ist also sehr gut zu bezeichnen, denn die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Methoden.

Die Gleichung $E_{o,K} = E_{o,o} - R_{E,p} \cdot K_p^4$ gibt an, daß sich das Potential für ein imaginäres *p*-Chinon der Ordnungszahl 0, ($E_{o,o}$) mit der 4. Potenz der Ordnungszahl des Kohlenwasserstoffes und Chinons K_p , dessen Potential gesucht wird, vermindert. Die Potentiale werden also bald negativ. *Tetracenchinon* ist im feinst

verteilten Zustand eben noch verküper. Sein Hydrochinon ist jedoch sehr unbeständig und nur vorübergehend zu beobachten. *Pentacenchinon* kühlt nicht mehr, sein Hydrochinon ist als Zwischenstufe bei

Tabelle 1.

<i>p</i> -Chinon	Ordnungszahl K_p ber.	λ d. entspr. Bande d. KW-Stoffs in Å	K_p gef.	E_o aus K_p ber.	E_o aus K_p gef.	E_o gef. nach FIESER
<i>p</i> -Benzochinon	6	2083	5,980	+ 0.7088	+ 0.7133	+ 0,711
1.4-Naphthochinon	7	2878	7.021	+ 0.4940	+ 0.4884	+ 0.493
Anthrachinon	8	3776	8.042	+ 0.1645	+ 0.1477	+ 0.155
Tetracenchinon	9	4735	9.006	- 0.3146	- 0.3180	
Pentacenchinon	10	5810	9.976	- 0.9831	- 0.9646	
Tetraphenchinon-(7.12) (1.2-Benzanthrachinon)		3590	7.842		+ 0.2256	+ 0.228
1.2,5.6-Dibenzanthrachinon		3510	7.754		+ 0.258	+ 0.264

$R_{E,p} = 0.00019438$ Volt, $E_{o,o} = +0.9607$ Volt, K_p gef. ist berechnet nach $K = \sqrt[4]{R_p \cdot \lambda}$, λ bezieht sich auf Benzol als Lösungsmittel, $R_p = 1712800 \text{ cm}^{-1}$ für Benzol als Lösungsmittel.

energischerer Reduktion nicht einmal andeutungsweise zu bemerken, was bei einem berechneten Potential von rund -1 Volt verständlich ist. Schon das Potential des *Tetracenchinons* läßt sich wegen der Unbeständigkeit seines Hydrochinons nicht mehr bestimmen.

In Abb. 17 und Tabelle 2 werden die *o*-Formen der Kohlenwasserstoffe in Beziehung gebracht zu den entsprechenden *o*-Chinonen. Auch hier entsprechen wenig reaktiven Kohlenwasserstoffen sehr reaktive Chinone mit hohem Potential und umgekehrt.

Die Gleichung zur Errechnung des Potentials eines *o*-Chinons von gegebener Ordnungszahl $E_{o,K}$

$$E_{o,K} = E_{o,\infty} + \frac{1}{R_{E,o} \cdot K_o^4}$$

sagt aus, daß das Potential umgekehrt proportional ist der 4. Potenz der Ordnungszahl K_o , vermehrt um das Potential eines *o*-Chinons der Ordnungszahl ∞ . Ein solches Chinon wäre etwa eine *Graphit-Netzebene*, die an der Peripherie eine *o*-chinoide Gruppe trägt. Der Wert $E_{o,\infty}$ wurde hier gleich 0 gesetzt, da er sich aus dem vorhandenen Zahlenmaterial noch nicht genau berechnen läßt. Er dürfte nur klein sein und zwischen 0 und 50 Millivolt liegen. Das Potential eines *o*-Chinons kann nach der Gleichung niemals negativ werden. Die Berechnung

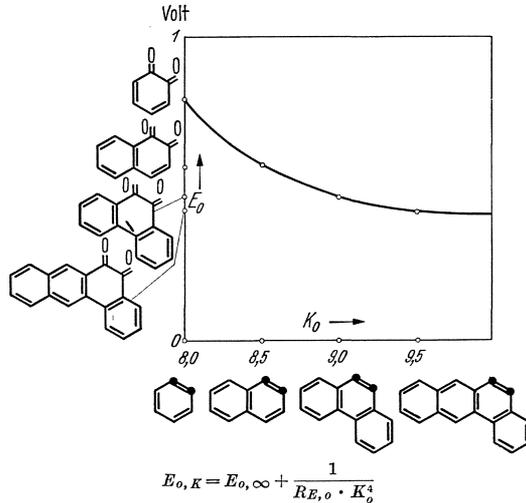


Abb. 17. Potentiale der *o*-Chinone, aufgetragen gegen die Ordnungszahlen der *o*-Formen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Tabelle 2.

<i>o</i> -Chinon	Ordnungszahl K_o ber.	λ d. entspr. $\alpha\alpha$ -Bande d. KW-Stoffis in Å	K_o gef.	E_o aus K_o ber.	E_o aus K_o gef.	E_o gef. nach FIESER
<i>o</i> -Benzochinon	8	2690	7.959	+ 0.7817	+ 0.7980	+ 0.794
1.2-Naphthochinon . .	$8\frac{1}{2}$	3140	8.599	+ 0.6134	+ 0.5856	+ 0.576
9.10-Phenanthrenchinon	9	3481	9.054	+ 0.4881	+ 0.4765	+ 0.471
5,6-Tetraphenchinon .	$9\frac{1}{2}$	3850	9.522	+ 0.3931	+ 0.3895	+ 0.430
1.2-Phenanthrenchinon		2960	8.349		+ 0.6590	+ 0.660
5.6-Chrysenchinon . .		3635	9.252		+ 0.4370	+ 0.465
1.2-Anthrachinon . . .	9	2540 ($\alpha\beta$)	8.977	+ 0.4881	+ 0.4810	+ 0.489

$R_{E,o} = 0.0003123$ Volt, $E_{o,\infty} = 0$, K_o gef. ist berechnet nach $K_o = \sqrt{R_{o\alpha} \cdot \lambda}$, worin $R_{o\alpha} = 2355000 \text{ cm}^{-1}$, beim 1.2-Anthrachinon wurde $R_{o\beta} = 3212000 \text{ cm}^{-1}$ verwendet.

Die beiden Konstanten $R_{o\alpha}$ und $R_{o\beta}$ sowie die Wellenlängen beziehen sich auf Benzol als Lösungsmittel.

kann auch vom zweiten Elektronenübergang ($\alpha\beta$) ausgehen. Das Ergebnis ist dasselbe.

Zur Beurteilung der Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten ist zu berücksichtigen, daß die Bestimmung der

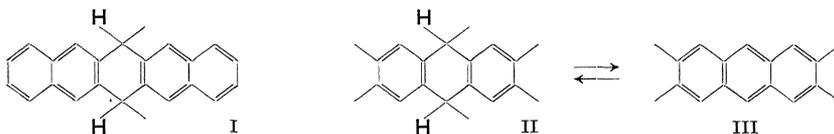
Potentiale der *o*-Chinone bisweilen recht schwierig ist, teils wegen ihrer Zersetzlichkeit, teils wegen der Schwerlöslichkeit der höheren Glieder. Die letztere macht sich besonders beim *Picenchinon* bemerkbar, dessen Potential $E_0 = 474$ Volt tiefer liegen sollte als das des *Chrysenchinons*. Auch die Zusammensetzung der Lösung ist von beträchtlichem Einfluß.

Alles in allem sind die zahlenmäßigen Zusammenhänge unverkennbar und damit ist das Anellierungsverfahren soweit entwickelt, daß sich aus der Formel eines Acens oder Phens nicht nur die Ordnungszahl und damit Farbe, Spektrum und Reaktivität des Kohlenwasserstoffes, sondern auch die wichtigste Eigenschaft seines Chinons, das Potential im voraus berechnen läßt, wenn sowohl Kohlenwasserstoff als auch Chinon unbekannt sind.

Die *o*- und *p*-Formen gewinnen durch die hier gezeigten Zusammenhänge eine neue Bedeutung. Nicht die Kohlenwasserstoffe als solche, sondern die *o*- und *p*-Formen erscheinen als „Muttersubstanzen“ der Chinone. Aber auch dies genügt noch nicht, ihnen eine chemische Realität zuzuschreiben.

4. Konstitution und magnetische Eigenschaften aromatischer Kohlenwasserstoffe.

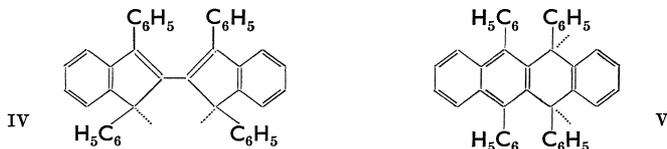
Die auffälligste Eigenschaft mancher kondensierter Kohlenwasserstoffe, insbesondere der höheren, tieffarbigten Acene, ist ihre außerordentliche chemische Reaktivität, die der der bekannten freien Radikale vom Typus des Triphenyl-methyls nicht nachsteht und sie bisweilen übertrifft. So bildet z. B. *Pentacen* mit Luftsauerstoff leicht ein *Peroxyd*, disproportioniert sich beim Erhitzen usw. Da diese Eigenschaften mit den damaligen Anschauungen vom aromatischen Zustand nicht in Einklang zu bringen waren und auch nicht einzusehen war, warum eine *p*-Bindung in Kohlenwasserstoffen vom Anthracen-Typus so leicht aufspaltbar sein sollte, sahen sich E. CLAR und FR. JOHN¹ schließlich veranlaßt, im *Pentacen* an den *meso*-Stellungen freie Valenzen anzunehmen (Formel I). *Pentacen* wurde so als *2.3.6.7-Dibenzanthracen-9.10-diyl* aufgefaßt.



Weitere Untersuchungen zeigten dann, daß dem *Pentacen* keine Sonderstellung zukommt, sondern daß es sich von den anderen Kohlenwasserstoffen nur dem Grade nach unterscheidet. Die *Diyl-Hypothese* wurde durch die Annahme erweitert, daß zwischen der *o*-chinoiden Form III und der *Diyl-Form* II ein *Gleichgewicht* vorliege, das bei bestimmten Substitutionen, insbesondere bei der linearen Anellierung, zu Gunsten der *Diyl-Form* verschoben werde.

¹ CLAR, E., u. FR. JOHN: B. **63**, 2967 (1930). — CLAR, E.: B. **64**, 1676, 2194 (1931).

Für das *Rubren* wurde von DUFRAISSE¹ ein der früheren Strukturformel entsprechender *Diyl-Zustand* IV angenommen, um die Bildung des *dissoziablen Peroxydes* zu erklären. Nachdem aber das *Tetracen*- (Naphthacen-) *Skelett* V dieses Kohlenwasserstoffes erkannt wurde, zeigte sich auch hier, daß das Auftreten der Diyl-Form besonders den höheren Acenen zu eigen ist.

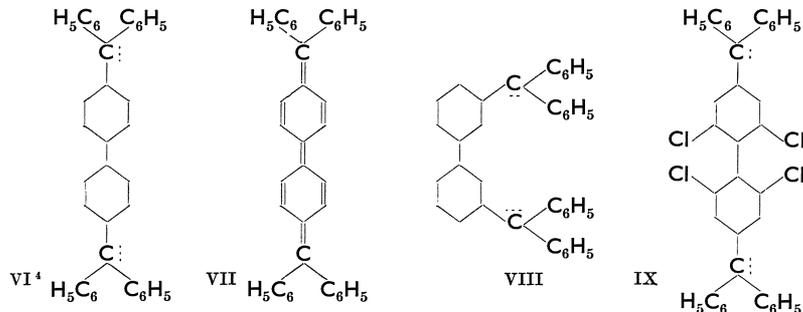


Wenn auch kein Unterschied im chemischen Verhalten zwischen den freien Radikalen und diesen Kohlenwasserstoffen festzustellen ist, und die Diyl-Hypothese die Verhältnisse richtig wiedergeben konnte, so war es doch nicht möglich, den direkten Nachweis für die Spaltung einer Bindung zu führen, da beim Übergang in den Diyl-Zustand nicht aus einem Molekül zwei werden, wie bei den Triphenyl-methylen. Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte also hier keinen Beweis erbringen.

In diesem Stadium der Forschung brachten die *magnetochemischen Untersuchungen* von EUGEN MÜLLER und Mitarbeitern eine entscheidende Wendung der Ansichten.

N. W. TAYLOR und S. N. LEWIS² zeigten, daß Lösungen von freien organischen Radikalen *paramagnetisch* sind. Sie enthalten nämlich ein magnetisch nicht kompensiertes Elektron, das durch sein Drehmoment oder Spinnmoment zu einer *paramagnetischen Suszeptibilität* von etwa $1270 \cdot 10^{-6}$ für $T = 293^\circ$, einem BOHRschen *Magneton* entsprechend, führt. Ein Radikal mit zwei freien Valenzen muß demnach den doppelten Wert haben.

Die Untersuchungen von EUGEN MÜLLER und ILSE MÜLLER-RODLOFF³ haben aber ergeben, daß weder *Pentacen* noch *Rubren* *paramagnetisch* sind. Der gleiche Befund ergab sich bei dem sehr reaktions-



¹ DUFRAISSE, CH.: Bl. (4) **53**, 837 (1933) — B. **67**, 1021, 2018 (1934). — Vgl. A. SCHÖNBERG: B. **67**, 633 (1934).

² TAYLOR, N. W., u. S. N. LEWIS: Proc. Nat. Acad. Sci. USA. **11**, 456 (1925).

³ MÜLLER, EUGEN, u. ILSE MÜLLER-RODLOFF: A. **517**, 134 (1935).

⁴ Schreibweise nach EUGEN MÜLLER: Neuere Anschauungen der Organischen Chemie, S. 295.

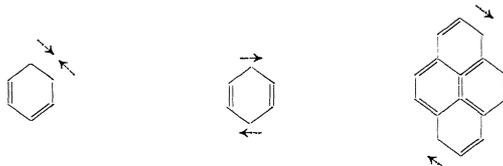
fähigen *p,p'*-Biphenylen-bis-(diphenylmethyl) VI, das als doppeltes Triphenylmethyl aufgefaßt und auch so formuliert worden ist. Es ist ebenfalls diamagnetisch und wird daher von E. MÜLLER chinoid formuliert nach VII.

Hingegen hat die Untersuchung des *m,m'*-Biphenylen-bis-(diphenylmethyl) VIII gezeigt, daß es bis zu 6% in der *Diyl-Form* vorliegt. Hier ist eine chinoid Formulierung nicht möglich. Einen weiteren wichtigen Beitrag zur Frage der Diradikale lieferten EUGEN MÜLLER und HEINZ NEUHOFF¹. Sie stellten das *o,o'*-Tetrachlor-Derivat von VI dar und fanden, daß es in Lösung bei 80° bis zu 28% in der *Diradikal-Form* vorliegt. Durch die 4 Chlor-Atome in IX ist eine Anordnung der Diphenylkerne in einer Ebene und damit auch eine chinoid Formulierung nicht mehr möglich.

Wollte man aber aus diesen experimentellen Tatsachen den Schluß ziehen, daß eine *chinoid Gruppierung* der C-Atome stets dort eintreten muß, wo eine solche möglich ist, so müßte man mit der gleichzeitig notwendigen Annahme, daß eine C—C-Bindung nur zwischen benachbarten C-Atomen eintreten kann, darauf verzichten, die enorme Reaktivität mancher Kohlenwasserstoffe zu erklären, die nach wie vor unverständlich bliebe.

Dem widerspricht auch das Ergebnis des *Anellierungsverfahrens*. Es wäre immerhin noch möglich, innerhalb einer Reihe, z. B. bei den *p*-Formen, den Anellierungseffekt auf eine weitere Lockerung von in *meso*-Stellungen befindlichen, ungepaarten Elektronen zurückzuführen. Aber es ist unverständlich, warum dann die mit je einer Valenz schon unverbundenen C-Atome bei größerer Entfernung z. B. beim *Pyren* bereits vor der Anellierung viel reaktionsfähiger sind als beim Benzol. Ein solcher Effekt ist nur erklärlich, wenn zwischen den gekennzeichneten C-Atomen irgendeine Bindung besteht, die mit der Entfernung schwächer wird. So beim Übergang von *o*- zu *p*- und zu *pyr*-Formen. Die Schwächung der Bindung im Grundzustand zeigt sich in der Verminderung der für jede Form besonderen Konstanten. Sie ist der *Entfernung der C-Atome* ungefähr *proportional* (s. S. 42). Innerhalb jeder dieser Reihen tritt mit der *Anellierung* eine weitere *Schwächung der Bindung* und *Zunahme der Reaktivität* ein.

Unter Berücksichtigung des Ergebnisses der magnetochemischen Untersuchung können *o*-, *p*- und *pyr*-Formen wie folgt formuliert werden:

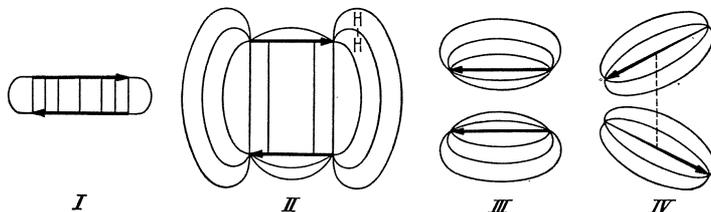


Nach einem Vorschlag von EUGEN MÜLLER² werden die kompensierten Elektronenspins durch entgegengesetzte Pfeile gekennzeichnet.

¹ MÜLLER, EUGEN, u. HEINZ NEUHOFF: B. **72**, 2063 (1939).

² MÜLLER, EUGEN: Neuere Anschauungen der Organischen Chemie, S. 297.

Ein rotierendes Elektron stellt einen *Elementarmagnet* dar, der durch einen Pfeil symbolisiert werden kann. Mit diesem primitiven Bild kann man leicht eine Vorstellung von der Wechselwirkung zweier kleinster Stabmagneten gewinnen:



Im Falle I sind die Magnetfelder fast vollständig neutralisiert, die Kraftlinien verlaufen fast nur zwischen den Stabmagneten. Im Fall II ist die Kompensation schon weniger vollständig, durch die größere Entfernung entsteht ein *Streufeld*, in dessen Bereich Reaktionen leichter eintreten können. Im Fall III kann keine Kompensation stattfinden, diese Stellung entspricht entgegengesetzten Spins. Im Fall IV stehen die Stabmagneten senkrecht aufeinander, sie können sich weder anziehen noch abstoßen. Die Spins sind auch hier unkompensiert. Die Fälle I und II entsprechen etwa der *o*- und *pyr*-Form, der Fall III einem Diradikal und der Fall IV einem echten Diradikal, wie es in der MÜLLERschen Verbindung IX verwirklicht sein dürfte, wo die beiden Kerne des Diphenyls etwa um 90° gegeneinander verdreht sind.

Einen direkten Beweis für die Gegenwart eines Streufeldes bei größerer Entfernung der C-Atome konnten kürzlich GEORG-MARIA SCHWAB und NINO AGLIARDI¹ erbringen. Nachdem SCHWAB und AGALLIDIS² festgestellt hatten, daß das inhomogene Magnetfeld freier einwertiger organischer Radikale *p*-Wasserstoff mit derselben Geschwindigkeit in Gleichgewichts-Wasserstoff umlagert, wie *paramagnetische* Gasmoleküle oder Ionen gleichen magnetischen Moments, wandten SCHWAB und AGLIARDIS diese Methode auch auf *p,p'*-Biphenylen-bis-(diphenylmethyl) (Formel VI, S. 47) an. Hier ist durch die große Entfernung das *Streufeld* besonders groß, und so gelang es ihnen, den Nachweis zu bringen, daß dieser diamagnetische Kohlenwasserstoff zu 10% in einer *p*-Wasserstoff umwandelnden Form vorliegt. Das gleiche Verfahren zeigte beim Tetraphenyl-*p*-xylylen, wo die in Frage kommenden C-Atome viel näher beieinander stehen, einen Gehalt dieser Form von weniger als 0.2% an³.

¹ SCHWAB, GEORG-MARIA, u. NINO AGLIARDI: B. **73**, 95 (1940). — Vgl. ferner SCHWAB u. SCHWAB-AGALLIDIS: Naturwiss. **28**, 412 (1940).

² SCHWAB u. AGALLIDIS: Ph. Ch. (B) **41**, 59 (1938).

³ Nach den neuesten Untersuchungen von EUGEN MÜLLER: Ang. Ch. **54**, 192 (1941), läßt sich nach der *p*-H₂-Methode der wahre Radikalgehalt nicht bestimmen, da er stets höher als nach der magnetischen Methode gefunden wird. So ergaben sich für Stoffe, für die auf magnetischem Wege 50 bzw. 76% Diradikal bestimmt wurden, nach der *p*-H₂-Methode 225 bzw. 350%.

Im Fall II gibt die Gruppe H—H an, wie man durch das im Vergleich zum ganzen Kohlenwasserstoffmolekül kleine H₂-Molekül die einzelnen „Valenzstellen“ abtasten kann.

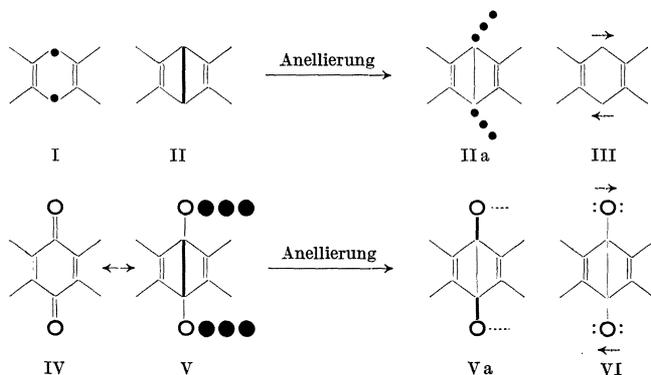
Man muß sich allerdings die Frage vorlegen, ob solche Moleküle mit Elektronen entgegengesetzten Spins als Diradikale bezeichnet werden können, wenn sie auch in Übereinstimmung mit einer von G. WITTIG¹ vertretenen Ansicht mit der Entfernung der C-Atome immer radikalähnlicher werden. Echte Diradikale können sie erst bei großer Entfernung der reaktiven C-Atome werden und dann dürften sie sich auch im äußeren Magnetfeld als solche zu erkennen geben².

5. Eine Deutung des Anellierungseffektes.

Das *Anellierungsverfahren* beginnt mit der Zuordnung bestimmter in ihrer Struktur übereinstimmender Banden zu übereinstimmenden Formen der Kohlenwasserstoffe. Aus der Zuordnung allein wurde das Anellierungsverfahren ohne Zusatzhypothese nur mit Hilfe elementarer Rechnungen entwickelt. So konnten die inneren weitverzweigten Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe und der Chinone erkannt und zahlenmäßig erfaßt werden. Die klassischen Formulierungen haben sich dabei als ausreichend erwiesen, wenn man der DEWAR-Form die oben erläuterte Deutung gibt. Das Anellierungsverfahren ist praktisch als Rechenverfahren anwendbar, wenn auch eine physikalische Deutung nicht gegeben ist.

Für die Zusammenhänge zwischen den Gliedern der Reihen der Kohlenwasserstoffe einerseits und denen zwischen Kohlenwasserstoffen und Chinonen andererseits kann eine Deutung mit Hilfe der Lehre vom Elektronspin gegeben werden.

Man kann die von E. CLAR gewählte unverbindliche Darstellungsweise I der *p-Form* eines *Acens*, die nichts anderes aussagen soll, als daß zwischen den mit Punkten gekennzeichneten C-Atomen irgendeine



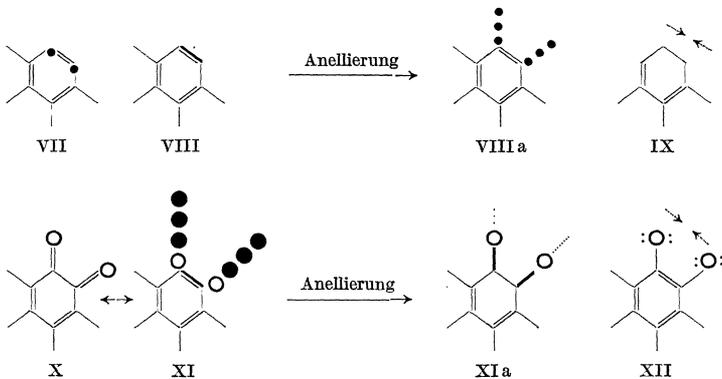
¹ WITTIG, G.: B. **69**, 471 (1936).

² Nach einer Privatmitteilung von Herrn EUGEN MÜLLER ist ein ähnlicher Kohlenwasserstoff der *Terpenyl-Reihe*, in dem die reaktiven C-Atome weiter entfernt sind, paramagnetisch.

Bindung existiert, die mit der Anellierung geschwächt wird, durch die DEWAR-Form II oder die Form III ersetzen, die dem *Diamagnetismus* Rechnung trägt. Bei der Anellierung muß dann die Kopplung der Elektronen mit *antiparallelen Spins graduell*, in zahlenmäßig bestimmter Weise geschwächt werden, wobei die Reaktivität der *meso*-C-Atome stark zunimmt: II \rightarrow IIa.

Man kann ferner zwei Formen der *p*-Chinone IV und V oder VI¹ annehmen. Nur die zweite Form (V oder VI) mit der *p*-Bindung wird den Anellierungseffekt zeigen müssen, denn diese Bindung wird beim linearen Anfügen von Benzolkernen ebenfalls geschwächt, nur wird dabei nicht die Reaktivität der *meso*-C-Atome zunehmen, sondern die Carbonylbindung verfestigt werden: V \rightarrow Va. Im extremen Fall wird aus dem Chinon ein *Diketon* IV, dessen Carbonyle in keiner direkten Beziehung zueinander stehen. Daher die *Unverknüpfbarkeit* der höheren *Acen-chinone* und das *antiparallele Verhalten* von *Kohlenwasserstoff* und *Chinon*.

Bei den *o*-Chinonen und *o*-Formen der *Phene* liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den *p*-Chinonen und *p*-Formen der *Acene*. Hier wird bei den *Phenen* eine Bindung der Doppelbindung zwischen den gekennzeichneten C-Atomen in VII oder IX mit der Anellierung geschwächt und reaktiver: VIII \rightarrow VIIIa. Für die *o*-Chinone kommen entsprechend zwei Formen X und XI oder XII in Betracht. Bei der Anellierung wird die eine Bindung gelockert und der *Diketon-Charakter* verstärkt: XI \rightarrow XIa. Im extremen Fall, bei Ordnungszahl ∞ , bleiben die beiden Carbonyle immer noch in direkter Verbindung durch die zweite Bindung. Dies dürfte wohl der Grund sein, warum die Potentiale nicht wie bei den *p*-Chinonen unendlich negativ werden, sondern nur einem kleinen positiven Wert ($E_{o,\infty}$) zustreben.



Da im voranstehenden keine polaren Formen betrachtet worden sind, dürften sich bei Chinonen, die polare Substituenten tragen, Komplikationen einstellen.

¹ HÜCKEL, E.: Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, S. 47 (1938).

6. Zur Frage der Stabilisierung von KĒKULĒ-Formen.

Die KĒKULĒsche Benzolformel verlangt bekanntlich die Existenz von zwei verschiedenen *o*-Substitutionsprodukten, je nachdem sich einmal eine Doppelbindung und einmal eine Einfachbindung zwischen den Substituenten befindet (Formel I und II).

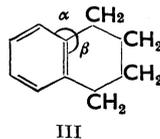
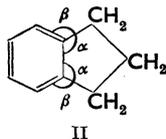
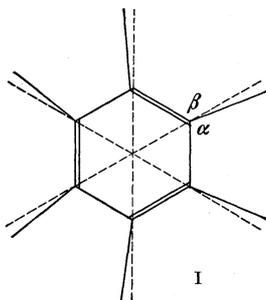


Da aber solche Bindungsisomere nicht gefunden werden konnten, nahm KĒKULĒ in seiner *Oszillationshypothese* an, daß die Doppelbindungen im Benzolkern ihre Lage frei verändern können und daß damit der Unterschied zwischen I und II wegfällt.

Es hat trotzdem nicht an Versuchen gefehlt, die Beweise erbringen sollten für das alleinige Vorhandensein nur einer dieser Formen oder wenigstens für das Überwiegen der einen Form über die andere. Dabei wurde von der Annahme ausgegangen, daß es möglich sein müßte, durch geeignete *o*-Substitution das Gleichgewicht I \rightleftharpoons II zu stören und so die Ausbildung nur einer Form zu begünstigen. Es kann hier nicht auf alle diese Versuche eingegangen werden. Nur wenige mit besonders eindrucksvollem Ergebnis sollen erwähnt werden.

a) Der MILLS-NIXON-Effekt¹.

Nach der *Tetraeder-Theorie* der C-Bindungen können in der KĒKULĒschen Benzolformel die sechs Bindungen nicht genau nach dem Zentrum des Kernes gerichtet sein, wenn der Winkel α zwischen den einfachen Bindungen der des Tetraedermodells (109.5°) ist (Formel I). Der Winkel zwischen einer einfachen und einer doppelten Bindung β muß dann größer als 120° , nämlich 125.25° sein. Wenn es auch unwahrscheinlich ist, daß der *Tetraederwinkel* derselbe bleibt, wenn zwei Bindungen an der Doppelbindung teilnehmen, so ist doch eine kleine Verschiedenheit zwischen α und β zu erwarten.



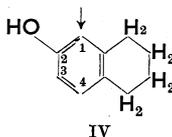
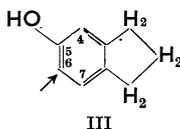
Zur Prüfung dieser Annahme wählten MILLS und NIXON *Hydrinden* II und *Tetrahydronaphthalin* III. Beim Hydrinden wird nun der engere fünf-gliedrige Ring an den Benzolkern so angeschlossen, daß zwischen beiden Ringen keine Doppelbindung ist, denn der Winkel von 108° in einem symmetrischen Fünfring liegt dem Winkel α von 109.5° näher

¹ MILLS u. NIXON: Soc. 1930, 2510.

als dem Winkel β von 125.25° . Daher wird beim Hydrinden die Stabilisierung oder wenigstens die Bevorzugung der KEKULÉ-Form II erzielt.

Im *Tetrahydro-naphthalin* III liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Der angeschmolzene sechsgliedrige Ring wird sich an einer Sechseckseite des Benzolkernes befinden, wo eine Doppelbindung ist, da für diesen größeren Ring der Einschluß, von zwei β -Winkeln aus Gründen der Ringspannung günstiger erscheint.

Es ist bekannt, daß bei der *Bromierung* und der *Kupplung* mit *Diazoverbindung* zwischen *aliphatischen Enolen* und *Phenolen* eine weitgehende Analogie besteht. Man wird also bei einem Phenol den Eintritt einer dieser Reaktionen nur dort erwarten dürfen, wo das reagierende C-Atom mit dem das Hydroxyl tragenden C-Atom durch eine Doppelbindung verbunden ist. Auf Hydrinden und Tetralin angewendet bedeutet dies, daß die beiden Reaktionen nur an den mit dem Pfeil gekennzeichneten C-Atomen eintreten sollten.



MILLS und NIXON fanden, daß 5-Oxyhydrinden III bei der Bromierung als Hauptprodukt *6-Brom-5-oxyhydrinden* liefert. Mit diazotiertem *p-Toluidin* trat die Reaktion ebenfalls in der 6-Stellung ein. Dagegen fanden dieselben Reaktionen beim *2-Oxytetralin* IV in der 1-Stellung statt¹. Tritt an Stelle des Hydroxyls eine *Acetaminogruppe*, so werden sowohl beim Hydrinden als auch beim Tetralin entsprechende Ergebnisse erhalten². Es zeigt sich also, daß wirklich eine *Stabilisierung* von KEKULÉ-Formen eingetreten ist, die sich zumindest im Überwiegen der einen oder anderen Form bei diesen Reaktionen äußert.

W. BAKER³ konnte bei *o*-Hydroxy-acetophenonen feststellen, daß *Chelat-Bindungen* nur dann möglich sind, wenn sich zwischen Hydroxyl- und Acetylgruppe eine Doppelbindung befindet. Demnach muß auch in diesen Fällen eine *Stabilisierung* von KEKULÉ-Formen stattgefunden haben⁴.

b) Stabilisierung von KEKULÉ-Formen in der Naphthalin- und Anthracenreihe.

Schon oft ist die Frage diskutiert worden, welche Formel dem *Naphthalin* zukommt, ob die symmetrische I oder die *unsymmetrische* II. Im allgemeinen konnte wohl die Formel I mehr Verteidiger finden.

¹ SCHRÖTER: A. **426**, 83 (1922).

² SMITH, CLARENCE: Soc. **85**, 730 (1904). — BORSCHÉ u. BODENSTEIN: B. **59**, 1910 (1926).

³ BAKER, W.: Soc. **1934**, 1684. — BAKER, W., u. O. M. LOTHIAN: Soc. **1935**, 628.

⁴ Nach Untersuchungen von J. E. LENNARD-JONES u. I. TURKEVICH: Proc. Roy. Soc. London (A) **158**, 297 (1936) scheinen die Doppelbindungen bereits im unsubstituierten *Cyclooctatetraen* festzuliegen.

Einen entscheidenden Beitrag zur Lösung des Problems lieferten L. F. FIESER und W. C. LOTHROP¹ auf exakt präparativem Wege. Sie stellten *1.5-Diäthyl-2.6-dioxy-naphthalin* her (Abb. 18, rechts). In der



symmetrischen Form des Naphthalins (rechts oben) sind die an den Oxygruppen befindlichen Doppelbindungen durch die Äthylgruppen *blockiert* und können daher nicht mit Diazoverbindungen kuppeln. Dagegen müßte eine Kuppelung bei der unsymmetrischen Form in der 3-Stellung (rechts

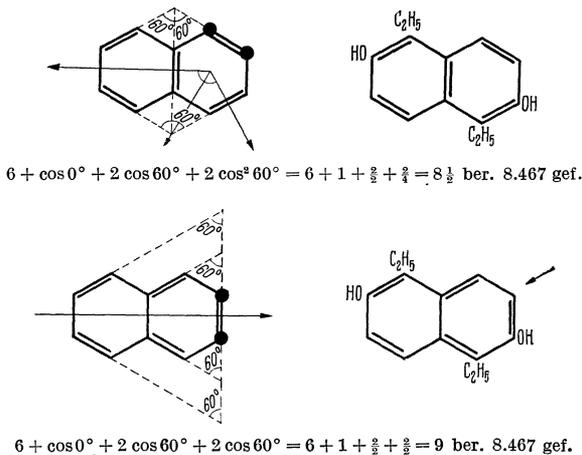


Abb. 18. Symmetrische und unsymmetrische Formen des Naphthalins.

unten, mit Pfeil gekennzeichnet) leicht erfolgen. Das ist nicht der Fall, und damit ist wohl ein Beweis zugunsten der symmetrischen Naphthalinform erbracht worden. Es handelt sich hier also nicht mehr um das Überwiegen der einen über die andere Form, sondern in diesem Falle um eine starre Festlegung der Doppelbindungen im Sinne der ERLÉNMEYERSCHEN Formel I.

Das gleiche Ergebnis bringt die Anwendung des *Anellierungsverfahrens* (Abb. 18, links). Nach dem auf Seite 29 erläuterten Rechenverfahren ergibt sich für die symmetrische Form (links oben) die Ordnungszahl $8\frac{1}{2}$ und für die unsymmetrische (links unten) die Ordnungszahl 9. Da aber aus der *o* β -Bande 8.467 gefunden wird, ist zumindest ein starkes Überwiegen der symmetrischen *o*-Form des unsubstituierten Kohlenwasserstoffes anzunehmen. Zum gleichen Ergebnis führten die Untersuchungen mit Hilfe des RAMAN-*Effektes*² und andere Arbeiten³. Es muß aber mit der Möglichkeit gerechnet werden,

¹ FIESER, L. F., u. W. C. LOTHROP: Am. Soc. **57**, 1459 (1935).

² KOHLRAUSCH, K. W. F.: B. **68**, 893 (1935).

³ FRIES, K.: A. **404**, 52 (1914); **454**, 125 (1927); **516**, 248 (1935). — FRIES, K., u. H. BESTIAN: B. **69**, 715 (1936) — A. **533**, 72 (1937).

daß durch besondere Substitution die unsymmetrische Form *erzwungen* werden kann. Sollte das möglich sein, so kann man aber aus einem solchen besonderen Fall gewiß nicht auf die Struktur des Naphthalins schließen, vielmehr wird dann die Ausnahme die Regel bestätigen.

FIESER und LOTHROP¹ haben ihre Methode der *blockierten Hydroxyle* auch auf die von MILLS und NIXON behandelten Fälle übertragen. Sie fanden, daß im *Hydrinden* die Doppelbindungen starr festgelegt sind, während im Tetralin noch eine Beweglichkeit im Sinne der Oszillationshypothese nachzuweisen ist.

Auch beim *Anthracen* hat die Methode von FIESER und LOTHROP ein klares Ergebnis geliefert². Beim *1.5-Dimethyl-2.6-dioxy-anthracen* IIIa ergab sich, daß es ebenso wie das entsprechende Naphthalinderivat nicht mit Diazoverbindung kuppelt, was nach der Form IIIb eintreten müßte. Die Doppelbindungen in den beiden Seitenkernen sind also nach Formel IIIa festgelegt. Die Doppelbindungen im Mittelkern



könnten aber noch oszillieren, da dadurch die Verteilung der Doppelbindungen in den Seitenkernen nicht beeinflußt werden muß. Auch das *Anellierungsverfahren* führt hier zu dem gleichen Ergebnis. Nach der Anthracenformel entsprechend IIIa berechnet sich die *Ordnungszahl* zu dem tatsächlich gefundenen Wert 9, während nach IIIb der Wert 10 für die *o*-Form des Anthracens zu erwarten wäre. Demnach muß auch hier die *o*-Form IIIa zumindest stark überwiegen.

c) Versuche zur Bestimmung der Lage von Doppelbindungen im Benzolkern durch Austauschversuche mit schwerem Wasser.

Nachdem durch frühere Versuche³ ermittelt worden war, daß die H-Atome des Benzolringes im Benzol und Natriumbenzoat nur schwer gegen *Deuterium* ausgetauscht werden, untersuchte F. K. MÜNZBERG⁴ die Austauschbarkeit der verschiedenen Arten von H-Atomen in *mehrwertigen Phenolen*. Die Ergebnisse sind sehr interessant und wegen der Feinheit der Methode besonders hoch zu bewerten.

Der Verlauf des Austausches von Wasserstoff gegen *Deuterium* läßt sich beim *Pyrogallol* in 4 Phasen zerlegen.

In der 1. Phase erfolgt der Austausch der 3 Hydroxyl-H-Atome mit *unmeßbar großer Geschwindigkeit*. Die 2. Phase ist gekennzeichnet durch eine *Ketisierung* mit folgender *Enolisierung* und Austausch eines 4. H-Atoms gegen ein D-Atom. Bevor eine weitere Ketisierung und Aus-

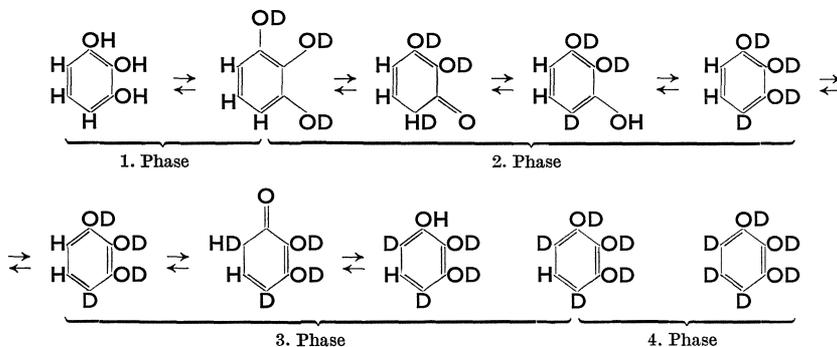
¹ FIESER, L. F., u. W. C. LOTHROP: Am. Soc. 58, 2050 (1936).

² FIESER, L. F., u. W. C. LOTHROP: Am. Soc. 58, 749 (1936).

³ KLAR: Ph. Ch. (B) 26, 335 (1934). — HALL, BOWDEN u. JONES: Am. Soc. 56, 751 (1934).

⁴ MÜNZBERG, F. K.: Ph. Ch. (B) 33, 23, 39 (1936).

tausch des 5. H-Atoms stattfinden kann, müssen die *Doppelbindungen umklappen*. Dann erst kann wie in der 2. Phase auch in der 3. Ketisierung, Enolisierung und Austausch eines 5. H-Atoms erfolgen. Der Austausch des 6. H-Atoms muß ohne Ketisierung wie beim Benzol mit sehr geringer Geschwindigkeit eintreten.



MÜNZBERG findet nun für die 4 Reaktionsphasen 4 scharf unterschiedene *Geschwindigkeitskonstanten*. Sie betragen bei 50° für die 1. Phase $K'_1 =$ unmeßbar groß, für die 2. Phase $K'_2 = 0.3$, für die 3. Phase $K'_3 = 0.0025$. Bei 100° sind K''_1 und K''_2 unmeßbar groß, $K''_3 = 0.2$ und $K''_4 = 0.007$. Es ist also von Phase zu Phase ein Abfall um zwei Zehnerpotenzen festzustellen. Unter der Voraussetzung, daß in der Keto-Form das D-Atom mit derselben Wahrscheinlichkeit wie das H-Atom an den Sauerstoff zurückspringt, also die Hälfte der *Keto-Enol-Umlagerungen* für den Austausch erfolglos verläuft, ist die *Austauschkonstante* der 2. Phase ein Maß für die Häufigkeit des Wechsels zwischen Enol- und Keto-Form. Wird K'_2 in Sekunden ausgedrückt, so ergibt sich, daß in 1 Sekunde etwa 0.01% Pyrogallol ausgetauscht haben bzw. etwa 0.002% eine vollständige, tautomere Umlagerung durchgemacht haben.

Die Konstanten K'_3 und K''_3 sind nach MÜNZBERG ein Maß für die Häufigkeit des Umklappens der Doppelbindungen im Benzolkern. Bei 50° tritt in der Sekunde in $7 \cdot 10^{-5}\%$ und bei 100° in $5 \cdot 10^{-3}\%$ des *Pyrogallols* ein *Umklappen der Doppelbindungen* ein. Eine *KEKULÉ-Form* des *Pyrogallols* hätte demnach eine *mittlere Lebensdauer* von $1.4 \cdot 10^6$ Sekunden bei 50° bzw. von $2 \cdot 10^4$ Sekunden bei 100°.

Inwieweit sich auf diese Weise allgemein die Lebensdauer einer *KEKULÉ-Form* berechnen läßt, muß die zukünftige Forschung zeigen. MÜNZBERG hat nach derselben Methode auch die Bindungsverhältnisse im Phloroglucin, Resorcin und Hydrochinon untersucht. Bemerkenswerterweise tauscht letzteres nur die beiden Hydroxyl-H-Atome schnell aus, während der Austausch der übrigen 4 Kern-H-Atome nur sehr langsam erfolgt.

III. Die quantenmechanische Behandlung der aromatischen C—C-Bindung.

Von den physikalischen Untersuchungsmethoden ergibt die Messung des *Brechungs- und Zerstreungsvermögens* des *Benzols*¹ eine Übereinstimmung mit der *KEKULÉschen Formel*, nämlich die Anwesenheit von 3 Doppelbindungen. Ein anderes Ergebnis wird aus *Strukturuntersuchungen* mittels *Röntgenstrahlen* oder *Elektronenbeugung* und aus den *RAMAN- und Ultrarot-Spektren* abgeleitet.

Die Strukturuntersuchung ergibt für den Abstand C—C der einfachen Bindung in aliphatischen Verbindungen den Wert von 1.54 Å und für die doppelte Bindung 1.34 Å². Wird unter Verwendung dieser Werte der Benzolring aus *alternierenden Einfach- und Doppelbindungen* aufgebaut, so kann kein regelmäßiges Sechseck entstehen, es werden vielmehr kürzere mit längeren Seiten abwechseln, wie dies hier übertrieben



dargestellt ist. Das Molekül kann also höchstens dreizählige Symmetrie besitzen. Aus den *RAMAN- und Ultrarot-Spektren*³ geht aber hervor, daß es *sechszählige* Symmetrie haben muß. Die C-Atome liegen demnach in den Eckpunkten eines regelmäßigen Sechseckes. Ihr Abstand ist 1.39 Å⁴.

Nun könnte man annehmen, daß die Bindungen so schnell wechseln, daß der Unterschied zwischen Einfach- und Doppelbindung verschwindet. An einem solchen Bindungswechsel würden nur die trägheitslosen Elektronen teilzunehmen brauchen, während die schweren Atomkerne, welche der sehr raschen Bewegung der Elektronen nicht folgen können, eine mittlere Lage einnehmen würden, die mit der regelmäßigen Sechseckformel übereinstimmt. So etwa ließe sich heute die *KEKULÉsche Oszillationshypothese* interpretieren. Die Forderung, die KEKULÉ selbst an seine Formel stellte, wäre dann erfüllt: „Die sechs Kohlenstoffatome sind untereinander in völlig symmetrischer Weise verbunden, man kann also annehmen, sie bilden einen völlig symmetrischen Ring.“

Die *neue Quantenmechanik* bietet aber noch andere Möglichkeiten, dieser Forderung gerecht zu werden. Von den Versuchen, die in dieser Richtung unternommen wurden, sind die von E. HÜCKEL und L. PAULING am bemerkenswertesten. Sie führen im wesentlichen zu dem gleichen Ergebnis.

1. HÜCKELS abgeschlossene Gruppe von 6 Elektronen.

Nach E. HÜCKEL⁵ werden die 3×6 Elektronen, die nach der Herstellung von 6 C—H-Bindungen noch übrig sind, zunächst in 6 ein-

¹ V. AUWERS: A. **415**, 135 (1918); **422**, 208 (1921).

² PAULING, L., u. L. O. BROCKWAY: Am. Soc. **59**, 1223 (1937).

³ KOHLRAUSCH, K. W.: Physik. Z. **37**, 58 (1936). — INGOLD, C. K., u. Mitarbeiter: Soc. **1936**, 912 und nachfolgende Mitteilungen.

⁴ PAULING, L., u. L. O. BROCKWAY: J. chem. Physics **2**, 867 (1934).

⁵ HÜCKEL, E.: Z. Phys. **70**, 204 (1931) und E. HÜCKEL: Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, S. 71. Vgl. auch E. MÜLLER: Neuere Anschauungen der Organischen Chemie, S. 170.

fachen Bindungen untergebracht, wobei noch 6 Elektronen übrigbleiben, die als *Elektronen zweiter Art* bezeichnet werden. Da es nun wegen der Gleichheit aller Elektronen keinen Sinn hat zu sagen, daß ein jedes dieser 6 Elektronen zu einem bestimmten C-Atom gehört, sondern nur die Aussage gemacht werden kann, daß bei einer Ortsbestimmung irgendeines dieser Elektronen bei einem bestimmten C-Atom angetroffen wird und ein anderes bei einem anderen bestimmten C-Atom usw., so können die Elektronen einen *Umlaufsinn* durch den Ring besitzen. Die *molekularen Eigenfunktionen* sind demnach nicht stehende, sondern *umlaufende Wellen*. Zu jeder rechts umlaufenden Welle gehört eine links umlaufende von gleicher Energie. Die beiden Zustände sind miteinander „entartet“. Nach der neuen Quantentheorie gibt es aber auch Zustände mit bestimmter Energie und nur einer Eigenfunktion, die keinen Umlaufsinn haben, sie sind dann „nicht entartet“ oder „einfach“.

Beim Benzol gibt es nun 6 molekulare Elektronenzustände der Elektronen zweiter Art. Der tiefste und höchste haben keinen, die übrigen aber haben einen *Umlaufsinn*. Unter Berücksichtigung des PAULI-Prinzips wird der tiefste Zustand mit einem Elektronenpaar und die beiden nächst höheren, miteinander entarteten Zustände werden mit 2 Elektronenpaaren besetzt. So entsteht eine abgeschlossene Gruppe von 6 bindenden Elektronen. Davon haben 2 keinen Umlaufsinn und 4 paarweise entgegengesetzten Umlaufsinn, so daß aus dieser Anordnung kein Impulsmoment und auch kein magnetisches Moment sich ergeben kann. Da auch die *Spins paarweise kompensiert* sind, so wird dem *Diamagnetismus* des Benzols damit Rechnung getragen.

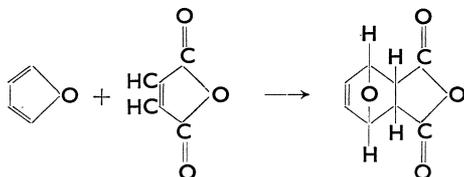
Der abgeschlossenen Gruppe von 6 Elektronen soll nach HÜCKEL in Ringsystemen eine ähnliche Bedeutung zukommen, wie den Oktetten in Atomen. Schon BAMBERGER¹ hat auf den aromatischen Charakter der fünfgliedrigen Ringsysteme *Furan I*, *Thiophen II* und *Pyrrol III* hingewiesen, den er zu erklären versuchte, indem er auch in diesen Ringsystemen wie im Benzol 6 „potentielle Valenzen“ annahm. Wenn man die einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff einzeichnet, so bekommt diese Anschauung eine neue Berechtigung, denn die 4 Elektronen zweiter Art, die in den klassischen Formu-



lierungen in den Doppelbindungen untergebracht sind, können nun mit dem einsamen Elektronenpaar zusammen eine Gruppe von 6 Elektronen bilden, wie sie von HÜCKEL im Benzol angenommen wird. Es würden also wie beim Benzol keine Doppelbindungen mehr vorhanden sein. HÜCKEL führt auch die Bildung von *Cyclopentadien-kalium* IV auf die Entstehung einer solchen Gruppe von 6 Elektronen zurück. Die beiden fehlenden Elektronen werden hier durch die Ionisation des Kaliumatoms geliefert.

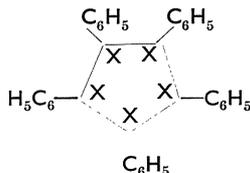
¹ BAMBERGER: B. **24**, 1758 (1891) — A. **273**, 373 (1893).

So sehr der Versuch zu begrüßen ist, BAMBERGERS potentielle Valenzen im modernen Gewande erscheinen zu lassen, würde es doch zu weit führen, wollte man der Schreibweise mit Doppelbindungen die Berechtigung absprechen. *Furan* geht mindestens so leicht wie Butadien die *Dien-Synthese* ein. Es lagert z. B. sehr glatt *Maleinsäure-anhydrid* an¹:



In den Heterocyclen ist keine Symmetrieachse senkrecht zur Ringebene vorhanden, und so kommt auch den Elektronenzuständen kein Umlaufsinn mehr zu. Es werden jetzt 2 stehende Wellen verschiedener Energie auftreten, denen aber positive Kopplungsenergien entsprechen.

Während beim Benzol der *Umlaufsinn* der Elektronen zweiter Art infolge der Kompensation nicht nachweisbar sein kann, ergibt sich beim *Pentaphenyl-cyclopentadienyl*² die Möglichkeit der experimentellen Prüfung der Vorstellungen von E. HÜCKEL. Werden die 5 Elektronen zweiter Art dieser Verbindung, ähnlich wie die 6 Elektronen beim



Benzol, zu einer Gruppe zusammengefaßt, so ist der höchste molekulare Elektronenzustand entartet und mit 3 Elektronen besetzt, von denen 2 entgegengesetzte Spins haben. Außerdem kommt aber dem dritten ungepaarten Elektron ein Umlaufmoment zu. Die Messungen von E. MÜLLER und I. MÜLLER-RODLOFF³ haben aber ergeben, daß der gefundene *Paramagnetismus* des *Pentaphenyl-cyclopentadienyls* nur dem *Spinmoment* entspricht, wie es auch sonst bei freien Radikalen festgestellt werden kann. Hingegen hat sich für ein Umlaufmoment kein Anhaltspunkt ergeben. HÜCKEL deutet diese experimentelle Tatsache durch die Annahme, daß das Radikal entweder keine fünfzählige Symmetrieachse hat oder daß von der Elektronenladung nur ein sehr kleiner Teil auf den inneren Ring kommt und das Umlaufmoment so klein wird, daß es sich der Messung entzieht. Es sei hier auch an das schwachgelbe *Tetraphenyl-cyclopentadienon-kalium* erinnert, das als einwertiges

¹ DIELS, O., u. K. ALDER: B. **62**, 554 (1929). Aus der Reaktion von *Cyclopentadien* mit Maleinsäure läßt sich kein Einwand gegen HÜCKELS Anschauungen herleiten, denn die abgeschlossene Gruppe von 6 Elektronen zweiter Art kann nur im *Cyclopentadien-Kalium* vorhanden sein.

² ZIEGLER: A. **445**, 266 (1925); **473**, 192 (1929).

³ MÜLLER, E., u. I. MÜLLER-RODLOFF: B. **69**, 665 (1936).

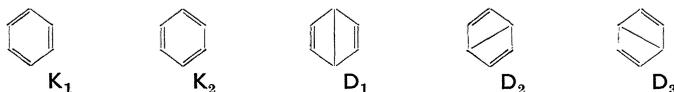
Radikal durch die Verteilung der Elektronenladung auf die Phenylreste stabilisiert worden ist¹.

Für Naphthalin und Anthracen nimmt HÜCKEL abgeschlossene Elektronengruppen von 10 bzw. 14 von Elektronen zweiter Art an.

Das Näherungsverfahren von L. PAULING.

Ein anderes Verfahren zur quantenmechanischen Behandlung des Zustandes der aromatischen Bindungen ist von L. PAULING *und Mitarbeitern*² angegeben worden.

Auch hier werden die Elektronen der C-Atome des Benzols zunächst in einfachen C—C- und C—H-Bindungen untergebracht. Die verbleibenden 6 Elektronen zweiter Art werden in verschiedener Weise gepaart. So entstehen die „Strukturen“ des Benzols. Zur Berechnung des Grundzustandes werden 2 KEKULÉ- und 3 DEWAR-Strukturen verwendet.



Diese Strukturen haben aber nur eine rein formale Ähnlichkeit mit den Formen der klassischen Strukturchemie. Während die letzteren einen bestimmten Bindungszustand mit bestimmter Energie darstellen, ist das bei PAULINGS Strukturen nicht der Fall. Es besteht vielmehr zwischen den Strukturen „Resonanz“ oder besser „Mesomerie“. Das ist so zu verstehen, daß im Grundzustand z. B. die beiden KEKULÉ-Strukturen im gleichen Betrage zu gleicher Zeit enthalten sind. Es tritt also eine Überlagerung der beiden Strukturen ein, die keine zeitliche Existenz haben. Es ist dies ein wesentlicher Unterschied der Mesomerie von der Valenztautomerie oder Elektronenisomerie der Formen. Nach der klassischen Strukturlehre haben die Formen eine zeitliche Existenz und auch bestimmte Energie.

Berechnet man die Wechselwirkung der Elektronen zweiter Art so, als ob es nur eine KEKULÉ-Struktur gäbe, so erhält man einen *fiktiven Energiewert*, der niedriger ist als der nach demselben Verfahren für nur eine DEWAR-Struktur erhaltene. PAULING bezeichnet daher die DEWAR-Strukturen als *angeregte*. Die „kanonischen“ Strukturen sind solche, bei denen sich die Valenzstriche nicht überschneiden, also die KEKULÉ- und DEWAR-Strukturen. Nur aus ihnen setzt sich der Grundzustand des Benzolmoleküls zusammen. Hingegen werden Strukturen, die dieser Bedingung nicht entsprechen, z. B. die CLAUSSEN und LADENBURGSCHEN, nicht verwendet.

Der Grundzustand des Benzols setzt sich nun aus KEKULÉ- und DEWAR-Strukturen so zusammen, daß die DEWAR-Strukturen im geringeren Betrage vertreten sind als die KEKULÉ-Strukturen. Die 2 KE-

¹ MÜLLER, EUGEN: Neuere Anschauungen der Organischen Chemie, S. 289.

² PAULING, L.: J. chem. Physics **1**, 280 (1933). — PAULING, L., u. G. W. WIELAND: J. chem. Physics **1**, 362 (1933); **2**, 482 (1934). — PAULING, L., u. J. SHERMAN: J. chem. Physics **1**, 679 (1933).

KULÉ- einerseits und die 3 DEWAR-Strukturen andererseits sind aber untereinander im gleichen Betrage anwesend. Die Wellenfunktion des ganzen Systems wird aus den Funktionen der 5 kanonischen Strukturen Ψ_{K_1} , Ψ_{K_2} , Ψ_{D_1} , Ψ_{D_2} , Ψ_{D_3} zusammengesetzt nach:

$$\Psi = 0.410(\Psi_{K_1} + \Psi_{K_2}) + 0.178(\Psi_{D_1} + \Psi_{D_2} + \Psi_{D_3}).$$

Die Schwierigkeit des Verfahrens liegt darin, daß bei größeren Systemen die Zahl der Strukturen sehr schnell zunimmt. Während es beim *Benzol* nur 5 Strukturen sind, die berücksichtigt werden, sind es beim *Naphthalin* bereits 42 und beim *Tribiphenylmethyl* sogar 496, so daß die Rechnung schließlich praktisch undurchführbar wird. Es müssen also Vereinfachungen vorgenommen werden, deren Einwirkung auf das Ergebnis nicht voraussehen ist.

Im Ergebnis stimmen die Verfahren von E. HÜCKEL und L. PAULING bis auf etwa 20% überein¹. Bei beiden Verfahren kann nur die Wechselwirkung der Elektronen zweiter Art in angenommenen Einheiten berechnet werden. Die Prüfung beider Verfahren mit den experimentell ermittelten Werten der Verbrennungswärme einiger Verbindungen ist beschränkt auf die Feststellung der Konstanz dieser Einheiten. Sie beträgt für das HÜCKELsche Verfahren 10% und für das PAULINGSche 12%.

3. Mesomerie und Bindungsgrad.

Die Lehre von der Mesomerie (Resonanz) gestattet noch einen weiteren Vergleich zwischen Berechnung und experimentellen Ergebnissen. Man kann zunächst den *Bindungsgrad* (bond order) einer Bindung berechnen. Er ergibt sich z. B. beim

Benzol unter Verwendung der beiden KEKULÉ-Strukturen zu 1.5 oder 50% *Doppelbindungscharakter* aus der Vorstellung, daß bei der Überlagerung jede der drei Doppelbindungen an jeder Sechseckseite zu gleicher Zeit nur zur Hälfte wirksam werden kann; unter Hinzufügung des Wertes 1 für die einfache Bindung ergibt sich der Wert 1.5. Für *Graphit* erhält man, ausgehend von dem Bauelement $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array} \text{C}=\text{C}$

einen Bindungsgrad von 1.33, da die Doppelbindung nur mit $\frac{1}{3}$ an jeder Bindung wirksam sein kann. Vergleicht man nun die Werte des *Bindungsgrades*

mit den gefundenen *Kernabständen* der C—C-Bindung von Acetylen (Bindungsgrad = 3, Abstand C—C = 1.204 Å), Äthylen (2 und 1.34),

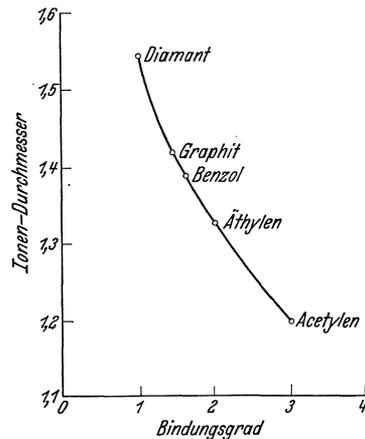


Abb. 19. Ionendurchmesser der C-Atome als Funktion des Bindungsgrades nach W. G. PENNEY: Proc. Roy. Soc. London A 158, 306 (1937).

¹ HÜCKEL, E.: Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, S. 85.

Benzol (1.5 und 1.39), Graphit (1.33 und 1.42) und Diamant (1 und 1.54), so sieht man, daß zwischen Bindungsgrad und Atomabstand oder Ionen-durchmesser der C-Atome eine einfache Beziehung besteht¹. Werden die Werte gegeneinander aufgetragen, so erhält man eine stetige Kurve (Abb. 19).

Nach dem Verfahren von PAULING ergibt sich ein Unterschied der Energien, wenn einmal der Grundzustand für Benzol unter Berücksichtigung der Mesomerie aller 5 Strukturen berechnet wird, und ein andermal nur aus einer KEKULÉ-Struktur. Diese Differenz wird von PAULING als „Resonanzenergie“ bezeichnet. Sie ist nicht nur die Ursache für das Auftreten der Mesomerie in den energetisch tieferliegenden Grundzuständen, sondern hat auch einen Einfluß auf die C—C-Abstände. Zwischen den letzteren und der Resonanzenergie verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe bestehen ähnliche Beziehungen wie zwischen den C—C-Abständen und dem Bindungsgrad².

IV. Ein Überblick über die Theorien.

Eine einmal festgestellte Tatsache kann nie Gegenstand des Streites sein. . . . Betrachtungen dagegen können, von denselben Tatsachen als Grundlage ausgehend, je nachdem man der einen oder der anderen vorwiegend Wert beilegt, zu ganz verschiedenen Ansichten führen. Durch Erkenntnis und Berücksichtigung neuer Tatsachen müssen diese Ansichten der Natur der Sache nach fortwährend Veränderungen erleiden.

Lehrbuch der organischen Chemie I, S. 58
AUGUST KEKULÉ.

Von der Fülle der Arbeiten konnte im voranstehenden nur eine flüchtige Übersicht geboten werden. Aber auch dabei wird dem Leser mancher anscheinende Widerspruch in den Ergebnissen nicht entgangen sein. Es zeichnet sich deutlich eine Trennungslinie zwischen zwei Gruppen von Ansichten ab. Die Anschauungen der ersten Gruppe sind begründet auf der klassischen Strukturlehre und hergeleitet aus chemisch-präparativen Arbeiten und der Analyse der Absorptionsspektren nach dem Anellierungsverfahren. Von den neueren Arbeiten gehören dazu die über den MILLS-NIXON-Effekt, FIESERS Untersuchungen in der Naphthalin- und Anthracen-Reihe und MÜNZBERGS Austauschversuche mit schwerem Wasser. Ihre Ergebnisse lassen sich durch Formeln mit Einfach- und Doppelbindungen veranschaulichen und stehen untereinander nicht im Widerspruch.

Die Ansichten der zweiten Gruppe sollen den Symmetrieverhältnissen der aromatischen Kohlenwasserstoffe Rechnung tragen, wie sie sich aus den Untersuchungen der RAMAN- und *Ultraschall-Spektren* und aus der *Röntgenstrukturanalyse* ergeben. Die Arbeitsmethode der zweiten

¹ PAULING, L., L. O. BROCKWAY u. J. Y. BEACH: Am. Soc. **57**, 2705 (1935). — PENNEY, W. G.: Proc. Roy. Soc. London A **158**, 306 (1937).

² PAULING, BROCKWAY u. BEACH: Am. Soc. **57**, 2705 (1935).

Gruppe ist eine vorwiegend mathematische. Die quantenmechanische Untersuchung der aromatischen Bindungsverhältnisse nach HÜCKEL und PAULING liefert keine Formeln mit Einfach- und Doppelbindungen für den *Grundzustand*. Soweit ein Vergleich mit früheren Formeln überhaupt möglich ist, stehen hinsichtlich der Symmetrie die alten *zentrischen Formeln* mit dem quantenmechanischen Ergebnis noch am ehesten in Übereinstimmung.

Man könnte meinen, daß man auf dem Wege zur Einigung bei diesem alten Streit um keinen Schritt weitergekommen sei. Im Gegenteil wird der Widerspruch immer größer, da von beiden Seiten immer genauere Untersuchungsmethoden in Anwendung gebracht und damit auch die Aussagen bestimmter werden. Es hat aber auch nicht an Versuchen gefehlt, zwischen beiden Standpunkten zu vermitteln¹. So haben L. E. SUTTON und L. PAULING² versucht, den MILLS-NIXON-*Effekt* mit einer einfachen wellenmechanischen Behandlung zu erklären. Sie kommen dabei zu dem Ergebnis, daß der Einfluß der gesättigten anellierten Ringe auf das Verhältnis der Koeffizienten der Wellenfunktionen der beiden KEKULÉ-Strukturen nicht mehr als 6% beträgt. Aber mit der Annahme, daß das Verhältnis der Aktivierungsenergien dieser Strukturen von der 2. Potenz des Koeffizientenverhältnisses abhängt, läßt sich das experimentelle Ergebnis verstehen.

Die Messung der C—C-Abstände im Naphthalin durch J. M. ROBERTSON³ haben ergeben, daß es sich nicht aus zwei vollkommen gleichseitigen, regelmäßigen Sechsecken zusammensetzt. Wenn auch die Genauigkeit nicht hinreicht, um das Modell, wie es von SHERMANN⁴ oder W. G. PENNEY⁵ aus Bindungsgrad und Resonanzenergie berechnet worden ist, im vollen Umfang zu bestätigen, so ist doch zwischen den Stellungen 1.2, 3.4, 5.6 und 7.8 eine größere Ladungsdichte anzunehmen als an anderen Stellungen. Das bedeutet aber eine Annäherung an die symmetrische Formel des Naphthalins von ERLÉNMEYER. Allein das genügt noch nicht, um FIESERS Kopplungsversuche in der Naphthalinreihe zu erklären. Hierzu wären Unterschiede von 0.2 Å in den C—C-Abständen nötig, die nach den Messungen ausgeschlossen sind. Wenn auch kleine Unterschiede in der Struktur große in der Reaktivität verursachen können, so bleibt doch das vollständige Ausbleiben einer Reaktion, die sonst glatt gelingt, unverständlich.

Nimmt man noch die älteren Versuche zum Nachweis von Doppelbindungen im Benzol hinzu, z. B. den biochemischen Abbau zu Muconsäure, den Abbau von Nitro-kresol zu Methyl-muconsäure, die Anlagerung von Diazo-essigester u. a., ferner die Feststellung, daß die Reaktionsfähigkeit des Benzols und noch mehr die der höheren Acene sich von der der aliphatischen Doppelbindung nur quantitativ unterscheidet,

¹ Vgl. EUGEN MÜLLER: Neuere Anschauungen der Organischen Chemie, S. 170, 181.

² SUTTON, L. E., u. L. PAULING: Trans. Faraday Soc. **31**, 939 (1935).

³ ROBERTSON, J. M.: Proc. Roy. Soc. London A **142**, 674 (1933). — Soc. **1938**, 134.

⁴ SHERMANN: J. chem. Physics **2**, 488 (1934).

⁵ PENNEY, W. G.: Proc. Roy. Soc. London A **158**, 306 (1937).

so kann man schwerlich der Annahme von Doppelbindungen in aromatischen Ringsystemen die Berechtigung absprechen.

Der Gedanke liegt nahe, daß es überhaupt nicht möglich ist, allen diesen Tatsachen mit einer einzigen Formel Rechnung zu tragen und daß die Frage nach der einzig richtigen Benzolformel prinzipiell nicht beantwortbar ist¹.

Es ist nicht das erstemal, daß sich in der Entwicklung der organischen Chemie solche Situationen ergeben, und man darf auch diesmal die Zuversicht haben, daß die nächste Phase der Forschung eine verbesserte Theorie ergeben wird, in der die wesentlichsten Ergebnisse der verschiedenen Forschungsrichtungen berücksichtigt sein werden. Dabei wird eine gewisse Einschränkung der Mesomeriemöglichkeiten kaum ausbleiben, und zwar besonders dort, wo das Experiment ganz eindeutige Ergebnisse liefert, während die Mesomerielehre zuviel Möglichkeiten voraussehen läßt.

V. Cancerogene Eigenschaften aromatischer Kohlenwasserstoffe.

In den letzten 12 Jahren hat die Bearbeitung des *Problems der Entstehung des Krebses* von der chemischen Seite her eine *wesentliche Förderung erfahren*. Die Fortschritte in der Chemie der aromatischen Kohlenwasserstoffe haben dazu in entscheidendem Maße beigetragen. Diese Forschungen sind mit dem Namen des verdienstvollsten Forschers auf diesem Gebiet, JAMES WILFRED COOK, unlösbar verbunden.

Schon vor langer Zeit konnte man beobachten, daß chemische Stoffe *bösartige Wucherungen* hervorzubringen vermögen. Als erster machte PERCIVAL POTT im Jahre 1775 auf die *krebserregenden Eigenschaften* von Ruß aufmerksam, der bei den Schornsteinfegern *Hautkrebs* als Berufskrankheit auftreten läßt. Erst im Jahre 1922 konnte PASSEY² den experimentellen Nachweis dafür erbringen, indem er zeigte, daß ein ätherischer Extrakt aus Ruß durch Aufstreichen bei *Tieren* *Hautkrebs* hervorruft. Auch die krebserregende Wirkung anderer Stoffe wurde schon vor mehr als hundert Jahren bekannt. So die *Hauterkrankungen* der Arbeiter in *Arsengruben*. Mit der Entwicklung der Farbenindustrie entstand als neue Berufskrankheit der sog. *Anilinkrebs*, der bei den Arbeitern meistens an der Blase, aber auch an der *Prostata* und den *Nieren* beobachtet werden konnte. Verantwortlich gemacht wurden α - und β -Naphthylamin, Benzidin, *p*-Toluidin, Xylidine und andere Amine und *Azofarbstoffe*. Da die Latenzzeit aber sehr lang ist, eignen sich diese Stoffe nicht zum experimentellen Studium. Unter den Amininen ist das *o-Amidoazotoluol* bemerkenswert, das viel schneller Tumoren, und zwar bei Ratten *Leberkrebs* in sehr hohem Prozentsatz innerhalb von 200—250 Tagen hervorbringt³.

¹ MÜLLER, EUGEN: Neuere Anschauungen der Organischen Chemie, S. 170, 181.

² PASSEY: Brit. med. Journ. **1922 II**, 1112.

³ YOSHIDA: Virchows Arch. **295**, 175 (1935).

Zur experimentellen Krebserrregung sind jedoch *Steinkohlenteer* und *Teerpech* von größter Bedeutung. YAMAGIWA und ICHIKAWA¹ erbrachten den Nachweis, daß Steinkohlenteer beim Aufpinseln auf das Ohr des *Kaninchens* bösartige Geschwülste erzeugt. Auf der Rückenhaut der *Maus* konnte TSUTSUI² auf dieselbe Weise Tumoren erzeugen. Das letztere Verfahren ist das heute am meisten angewandte und hat sich als *Standard-Methode* bewährt. Auch andere Teerarten haben sich, wenn auch meist in geringerem Maße, als *carcinogen aktiv* erwiesen³. Dabei ist die Temperatur, bei welcher der Teer gewonnen wurde, in hohem Maße für die Wirksamkeit maßgebend, da bei hoher Temperatur mehr hochmolekulare aromatische Verbindungen entstehen, die, wie sich zeigen wird, das *wirksame Prinzip des Teeres* sind.

Bei der Behandlung mit Steinkohlenteer treten die ersten Tumoren bei der Maus nach einer *Latenzzeit* von 3—6 Monaten auf. Bei Menschen, insbesondere Arbeitern, die mit *Teer*, *Schmierölen*, *Schieferölen*, *Pech* zu tun haben, beträgt die Latenzzeit 10—15 Jahre. Erst dann zeigen sie Neigung zu Hautkrebserkrankungen.

Der Steinkohlenteer ist nun eine außerordentlich komplizierte Mischung der verschiedensten Verbindungen. Die Suche nach dem wirksamen Stoff erschien daher im vorhinein sehr schwierig. Den ersten Fortschritt bedeutete es, als BLOCH und DREIFUSS⁴ 1921 zeigen konnten, daß die wirksame Substanz eine stickstofffreie, neutrale und oberhalb 400° flüchtige Verbindung sein muß. Die Auswahl war auch dann noch sehr groß. Ein weiterer Erfolg war die Entdeckung, daß das carcinogene Agens ein Kohlenwasserstoff sein muß. KENNAWAY⁵ fand nämlich in den Kohlenwasserstoffgemischen, die beim Erhitzen von *Acetylen* oder *Isopren* in einer Wasserstoffatmosphäre oder durch Zersetzung von *Tetralin* mit Aluminiumchlorid gebildet werden, hochwirksame Produkte. Dadurch kamen die mehrkernigen Kohlenwasserstoffe in die engere Wahl. Alle diese Gemische zeigen ein charakteristisches *Fluoreszenzspektrum*, das die weitere Suche sehr erleichterte⁶. Die Arbeiten, die im Forschungsinstitut des *Royal Cancer Hospital*, London, ausgeführt wurden, traten in die fruchtbarste Phase, als sich die Untersuchung nunmehr den synthetischen mehrkernigen Kohlenwasserstoffen zuwandte. Der Zufall wollte, daß gerade zu dieser Zeit durch E. CLAR und Mitarbeiter⁷ eine größere Anzahl von mehrkernigen aromatischen

¹ YAMAGIWA u. ICHIKAWA: *Mitteil. mediz. Fakultät Kais. Univ. Tokyo* **15**, 295 (1915).

² TSUTSUI: *Gann. Jap. Journ. Cancer. Res.* **12**, 17 (1918).

³ Sehr bemerkenswert erscheint die cancerogene Wirksamkeit des Tabaktees. CHIMAMATSU: *Trans. jap. path. Soc.* **21**, 244 (1931). — ROFFO, A. H.: *Dtsch. med. Wochenschrift* **63**, 1267 (1937). — Vgl. dagegen K. SUGIURA: *Am. J. Cancer* **38**, 41 (1940).

⁴ BLOCH u. DREIFUSS: *Schweizer med. Wehschr.* **51**, 1033 (1921).

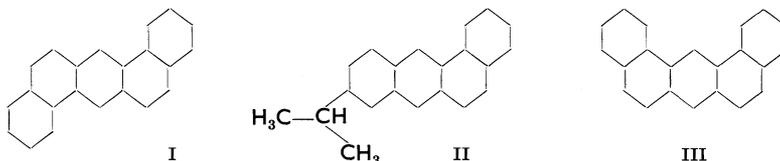
⁵ KENNAWAY: *J. Path. Bact.* **27**, 233 (1924) — *Brit. med. Journ.* **1925 II**, 1.

⁶ KENNAWAY, E. L., u. I. HIEGER: *Brit. med. Journ.* **1930 II**, 1. — HIEGER, I.: *Biochemical Journ.* **24**, 505 (1930).

⁷ CLAR, E.: *B.* **62**, 350 (1929). — CLAR, E., FR. JOHN u. B. HAWRAN: *B.* **62**, 940 (1929). — CLAR, E., H. WALLENSTEIN u. R. AVENARIUS: *B.* **62**, 950 (1929). — CLAR, E.: *B.* **62**, 1574 (1929). — Vgl. FIESER u. DIETZ: *B.* **62**, 1827 (1929).

Kohlenwasserstoffen leicht zugänglich gemacht worden waren, deren Prüfung auf cancerogene Wirksamkeit wichtig erschien¹.

Einer von diesen Kohlenwasserstoffen, das *1.2,5.6-Dibenzanthracen* I² erwies sich als sehr carcinogen aktiv³. Die Art der Geschwülste hängt davon ab, auf welche Gewebe der Angriff erfolgt. Die Einwirkung auf die Haut ruft ein *Carcinom* hervor, während eine *Injektion* in die Gewebe ein *Sarkom* erzeugt⁴. Alle diese durch rein chemische Einwirkung erzielten Tumoren weisen alle Kennzeichen der *Bösartigkeit* auf. Sie dringen in den Muskel ein und bringen durch Verschleppung von Krebszellen auf den Blut- und Lymphwegen *Metastasen* hervor, so z. B. sekundäre Gewächse in der *Lunge*, in den *Lymphknoten der Achselhöhle* u. a. Künstlich erzeugte Sarkome bei Mäusen blieben nach der Übertragung auf andere Mäuse durch mehr als 140 Generationen im gleichen Maße bösartig. Die einmal begonnene Wucherung bedarf also später keiner neuen Einwirkung zu ihrer Erhaltung.



J. W. COOK⁵ versuchte weiter durch geeignete Substitution aus *1.2-Benzanthracen* cancerogene Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Während *1.2-Benzanthracen* nur sehr schwach aktiv ist, nimmt die Aktivität sehr stark zu, wenn Alkylgruppen in 5,6- oder wenigstens in eine dieser beiden Stellungen eintreten. Die folgende Übersicht⁶ zeigt die Wirkung der Substitution:

Verbindung	Anzahl der Mäuse	Tumoren	
		Epitheliome	Papillome
<i>1.2-Benzanthracen</i>	80	1	0
<i>4-Methyl-1.2-benzanthracen</i>	10	0	1
<i>5-Methyl-1.2-benzanthracen</i>	10	5	2
<i>5-n-Propyl-1.2-benzanthracen</i>	20	3	2
<i>6-Methyl-1.2-benzanthracen</i>	10	2	1
<i>5.6-Dimethyl-1.2-benzanthracen</i>	20	16	0
<i>6.7-Dimethyl-1.2-benzanthracen</i>	20	0	2
<i>6-Isopropyl-1.2-benzanthracen</i>	17	10	1
<i>5.6-Cyclopenteno-1.2-benzanthracen</i>	70	20	6
<i>6.7-Cyclopenteno-1.2-benzanthracen</i>	10	6	1

¹ Der Verfasser sandte Proben von allen von ihm dargestellten Kohlenwasserstoffen an das Royal Cancer Hospital, London, zur Prüfung auf carcinogene Aktivität.

² CLAR, E.: B. **62**, 350 (1929).

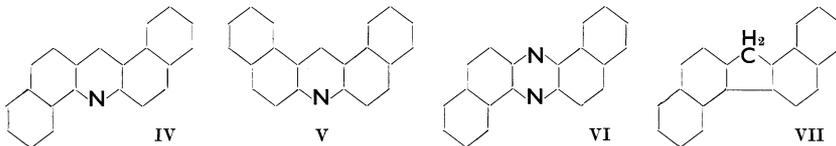
³ KENNAWAY u. HIEGER: Brit. med. Journ. **1930 I**, 1044. — COOK, HIEGER, KENNAWAY u. MAYNEORD: Proc. Roy. Soc. London (B) **111**, 456 (1932).

⁴ BURROWS: Proc. Roy. Soc. London (B) **111**, 238 (1932). — Amer. J. Cancer **17**, 1 (1932). — BURROWS, HIEGER u. KENNAWAY: Amer. J. Cancer **16**, 57 (1932). — BARRY u. COOK: Amer. J. Cancer **20**, 58 (1934).

⁵ COOK: Soc. **1930**, 1087.

⁶ COOK: B. **69**, 41 (1936). — Soc. **1932**, 456. — Proc. Roy. Soc. London (B) **111**, 485 (1932). — BARRY, COOK, HASLEWOOD, HEWETT, HIEGER u. KENNAWAY: Proc. Roy. Soc. London (B) **117**, 318 (1935).

Als erste Verbindung dieser Gruppe erhielt Cook das *6-Isopropyl-1.2-benzanthracen* II, das in einem *sehr hohen Grade* aktiv ist. Noch stärkere Wirkung hat aber die Substitution in 5- und 6-Stellung beim *5.6-Dimethyl-1.2-benzanthracen*. Interessant ist auch, daß der hydroaromatische Ring im *5.6-Cyclopenteno-1.2-benzanthracen* bis zu einem gewissen Grade den einen anellierten Benzolkern des 1.2,5,6-Dibenzanthracens zu ersetzen vermag. Aber schon geringe Veränderungen des Moleküls setzen die cancerogenen Eigenschaften stark herab oder vernichten sie ganz. So ist *1.2,7,8-Dibenzanthracen* III nur noch schwach aktiv. Hydrierungen in der *meso*-Stellung vernichten die Aktivität fast ganz. Vermindert wird sie auch, wenn in den wirksamen Derivaten des 1.2-Benzanthracens eine Methylgruppe in den Benzokern eintritt. Wird ein C-Atom in *meso*-Stellung des 1,2,5,6- oder 1,2,7,8-Dibenzanthracens durch ein N-Atom ersetzt, so bleibt merkwürdigerweise die Aktivität bei *1.2,5,6-* und *3,4,5,6-Dibenzacridin* IV bzw. V, wenn auch stark herabgesetzt, erhalten. Das zweite N-Atom aber vernichtet sie. *1.2,5,6-Dibenzphenazin* VI ist völlig inaktiv¹.



So häufig Aktivität in dieser Gruppe ist, scheint doch die Anwesenheit eines Benzanthracen-Skelettes nicht unbedingt erforderlich zu sein, denn auch *1.2,5,6-Dibenzfluoren* VII hat sich als schwach aktiv erwiesen². Schwache Aktivitäten werden auch vom *3,4-Benzphenanthren*¹, und sogar von *1,3,5-Triphenyl-benzol* und *Tetraphenyl-methan*³ berichtet. Von einer *Spezifität* kann unter diesen Umständen keine Rede mehr sein. Das einzig Gemeinsame dieser Stoffe ist ein aromatischer Komplex. Auch die Annahme, daß alle cancerogenen Kohlenwasserstoffe ein ähnliches *Fluoreszenzspektrum* haben, hat sich nicht mehr aufrecht erhalten lassen. Trotzdem leistete sie bei der Auffindung des *3,4-Benzpyrens* im *Steinkohlenteerpech* außerordentlich wertvolle Dienste.

Bei der Untersuchung verschiedener Arten von krebserregenden Teeren zeigte sich, daß die aktivsten Arten in merklich kürzerer Zeit Tumoren hervorrufen als irgendeiner der bekannten reinen Kohlenwasserstoffe. Es mußte also in den aktiven Teeren noch ein wirksamerer Kohlenwasserstoff vorhanden sein. HIEGER⁴ begann in mühevoller Arbeit 2000 kg Steinkohlenteerpech zu fraktionieren. Er konnte schließlich durch die verschiedensten Reinigungsoperationen eine Fraktion erhalten, aus der COOK, HEWETT und HIEGER⁵ einen reinen Kohlenwasserstoff darstellten, in dem sie das bisher unbekannte *3,4-Benzpyren* VIII

¹ BARRY, COOK, HASLEWOOD, HEWETT, HIEGER u. KENAWAY: Proc. Roy. Soc. London (B) **117**, 318 (1935).

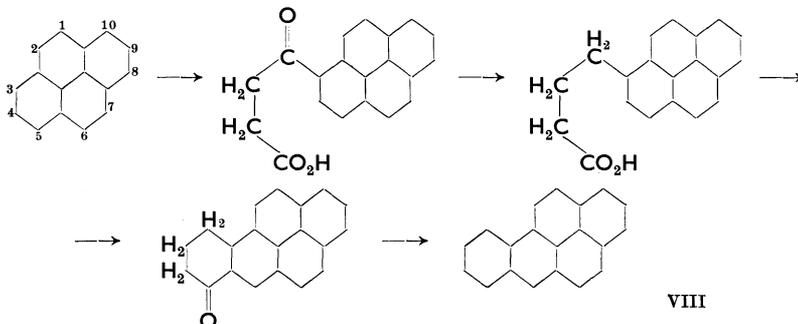
² COOK, DANSI, HEWETT, IBALL, MAYNEORD u. ROE: Soc. **1935**, 1319.

³ MORTON, CLAPP u. BRANCH: Science **82**, 134 (1935).

⁴ HIEGER: Soc. **1933**, 395.

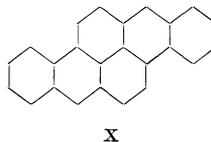
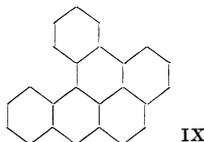
⁵ COOK, HEWETT u. HIEGER: Soc. **1933**, 396, 398.

vermuteten. Diese Annahme erwies sich als richtig, denn COOK und HEWETT¹ fanden das auf folgendem Wege dargestellte *3.4-Benzpyren* VIII identisch mit dem aus Steinkohlenteerpech erhaltenen Kohlenwasserstoff.



3.4-Benzpyren zeigt schon in großer Verdünnung das für aktive Teersorten charakteristische *Fluoreszenzspektrum* und bringt in 90 bis 100 Tagen, der Hälfte der Zeit, wie sie beim 1.2,5.6-Dibenzanthracen erforderlich ist, bei Mäusen *Tumoren* hervor. Auch mit *3.4-Benzpyren* werden beim Bepinseln der Haut *Carcinome* und beim Injizieren *Sarkome* erhalten². Es ist ein sicheres und schnelles Mittel, um experimentelle Tumoren zu erzeugen.

Aber auch bei den Pyren-Derivaten ist die Wirksamkeit nicht an einen einzigen Kohlenwasserstoff gebunden, denn *1.2,3.4-Dibenzpyren* IX, sein 7-Methyl-Derivat und *3.4,8.9-Dibenzpyren* X, die von E. CLAR³ dargestellt wurden, haben sich bei der Prüfung im Forschungsinstitut des Royal Cancer Hospital, London⁴, ebenfalls als sehr aktiv



erwiesen. Trotz der geringen Löslichkeit dieser Kohlenwasserstoffe erschienen die Tumoren in kurzer Zeit. Abb. 20 zeigt einen mit *1.2,3.4-Dibenzpyren* erzeugten Tumor.

Die Einführung von Substituenten in *3.4-Benzpyren* (*Tribrom-, Mononitro-, Dinitro-, Monoamino-, -sulfonsäure*) bringt die Aktivität zum Erlöschen⁵.

¹ COOK u. HEWETT: Soc. **1933**, 398.

² BARRY, COOK, HASLEWOOD, HEWETT, HIEGER u. KENAWAY: Proc. Roy. Soc. London (B) **117**, 318 (1935).

³ CLAR, E.: B. **63**, 112 (1930) — Amer. Pat. 2172020, Tschech. Prior. 16/5, 1936 — B. **72**, 1645 (1939).

⁴ BACHMANN, COOK, DANSI, DE WORMS, HASLEWOOD, HEWETT u. ROBINSON: Proc. Roy. Soc. London (B) **123**, 343 (1937). — COOK u. KENAWAY: Amer. J. Cancer **33**, 50 (1938).

⁵ WINDAUS u. RENNHAKE: H. **249**, 256 (1937).

In eine neue Phase trat die chemische Behandlung des Krebsproblems ein, als COOK¹ zeigen konnte, daß *Methyl-cholanthren* XI, das schon 1925 von WIELAND und SCHLICHTING² durch Abbau der Gallensäuren

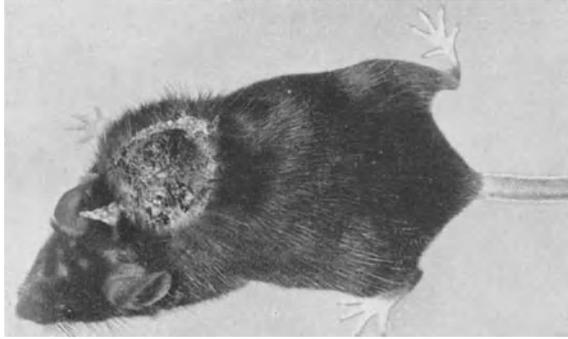
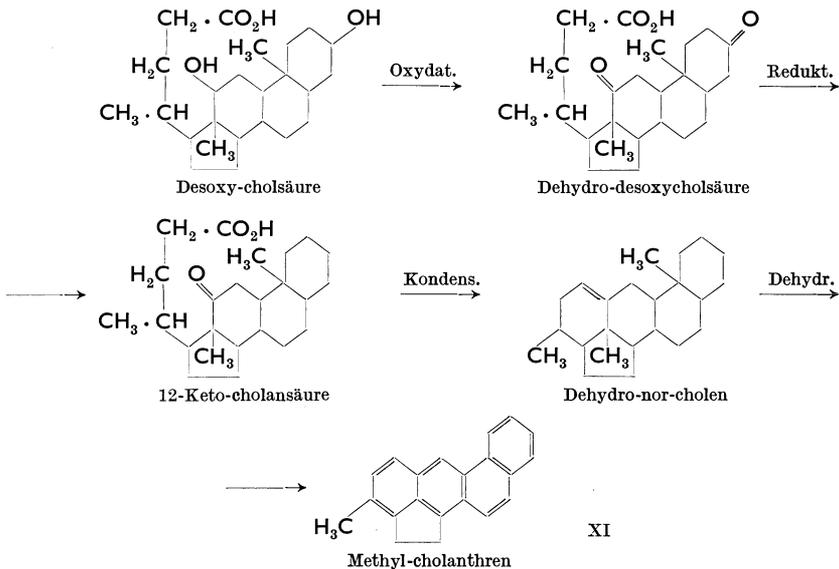


Abb. 20. Tumor auf der Rückenhaut der Maus, erzeugt mit *1,2,3,4-Dibenzpyren*, nach einer Aufnahme von J. W. COOK.

dargestellt worden war, das am stärksten krebserregende Agens ist. Es erzeugt bis zu 100% Tumoren an Mäusen, dabei erschien der erste Tumor schon nach 75 Tagen.

Methyl-cholanthren kann aus *Desoxy-cholsäure* auf folgendem Wege dargestellt werden³:

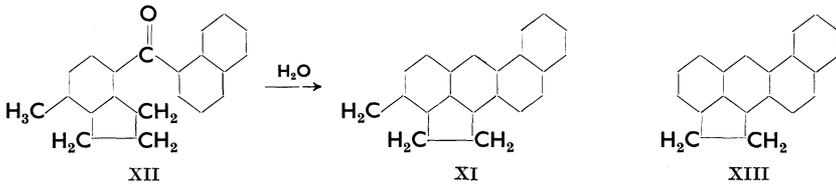


¹ COOK: Proc. Roy. Soc. London (B) **113**, 277 (1933). — COOK u. HASLEWOOD: Soc. **1934**, 428.

² WIELAND u. SCHLICHTING: H. **150**, 273 (1925).

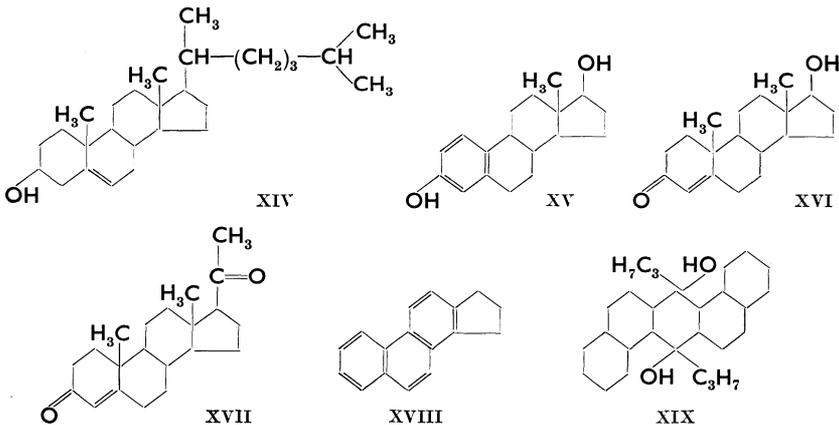
³ WIELAND u. DANE: H. **219**, 240 (1933). — COOK u. HASLEWOOD: Chem. and Ind. **38**, 758 (1933).

FIESER und SELIGMANN¹ synthetisierten Methyl-cholanthren aus dem Keton XII durch Wasserabspaltung:



Die unmethylierte Verbindung, das *Cholanthren* XIII, wurde von COOK und Mitarbeitern² nach drei verschiedenen Methoden dargestellt. Auch dieser Kohlenwasserstoff zeigte sich in hohem Grade cancerogen wirksam.

Die hohe Aktivität der Cholanthrene brachte nun COOK auf eine Idee, die das ganze Krebsproblem im neuen Lichte erscheinen läßt. Er vermutete nämlich, daß durch einen anomalen Prozeß im lebenden Organismus die *Gallensäuren* zum *Methyl-cholanthren* umgewandelt werden könnten. Diese einfache Annahme gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, daß außer den Gallensäuren noch andere Verbindungen immer im tierischen Organismus anwesend sind, die als Ausgangsmaterial für die biologische Synthese von Cholanthren in Frage kommen könnten, z. B. das Cholesterin XIV.



Die Sexualhormone, das *Follikelhormon*, *Östradiol* XV, das *Testikelhormon*, *Testosteron* XVI und das Schwangerschaftshormon *Progesteron* XVII sind Abbauprodukte des *Cholesterins*. Der Gedanke liegt nahe, daß eine *krankhaft fehlgeleitete Produktion der Sexualhormone zu cancerogenen Verbindungen von der Art des Cholanthrens führen kann*.

Die fertig gebildeten Hormone können keine Cholanthrene geben, denn es fehlt ihnen hierzu die nötige Anzahl C-Atome in der Seiten-

¹ FIESER u. SELIGMANN: Am. Soc. **57**, 228, 942 (1935).

² COOK, HASLEWOOD u. ROBINSON: Soc. **1935**, 667. — COOK u. HASLEWOOD: Soc. **1935**, 767, 770.

kette. COOK, DODDS und LAWSON¹ haben gezeigt, wie sich krebs-erregende Kohlenwasserstoffe leicht in Verbindungen verwandeln lassen, die als Sexualhormone wirksam sind. So konnte z. B. das *cancerogene 1.2,5.6-Dibenzanthracen* in die Verbindung XIX übergeführt werden, die hinsichtlich ihrer *östrogenen* Eigenschaften nicht hinter dem natürlichen Hormon zurücksteht. Man könnte also auch annehmen, daß der umgekehrte Vorgang stattfinden kann, nämlich die biochemische Umwandlung eines Sexualhormons zu einer cancerogenen Verbindung, die nicht vom Typus des Cholanthrens zu sein braucht. Am ehesten käme da noch das *1.2-Cyclopenteno-phenanthren* XVIII in Frage. Die Prüfung dieses Kohlenwasserstoffes ergab jedoch die völlige Unwirksamkeit als cancerogenes Agens.

Aus Versuchen von LACASSAGNE² und BURROWS³ geht hervor, daß die Behandlung von männlichen Mäusen mit *Östron* Anlaß zur Entstehung von *Brustdrüsentumoren* geben kann, was sonst nur äußerst selten vorkommt. Diese und andere Versuche könnten die Behandlung kastrierter Frauen mit synthetischem *Follikelhormon* bedenklich erscheinen lassen. BUTENANDT⁴ hat jedoch darauf hingewiesen, daß derartige Befürchtungen völlig unbegründet sind. In eingehenden Untersuchungen wies er nach, daß die mit Follikelhormon behandelten kastrierten Frauen keine größere *Krebsbereitschaft* zeigen als unkastrierte.

Die ersten praktischen Erfolge aus den unermüdlichen Forschungen COOKS und seiner Mitarbeiter ließen nicht lange auf sich warten. K. H. BAUER⁵ ging von der Voraussetzung aus, daß der Krebsentstehung eine Änderung der Zellerbmasse vorausgehen müsse, d. h. durch *Mutation* die Zellerbmasse so verändert wird, daß aus der gesunden Zelle die Krebszelle wird. Solche Mutationen müßten also wie bei anderen Krebsursachen auch bei der Entstehung des Krebses durch aromatische Kohlenwasserstoffe eintreten. BAUERS Arbeitshypothese ergab sich weiter aus der Erfahrung mit Röntgen- und Radiumstrahlen. Beide Strahlenarten sind das sicherste Mittel, um Mutationen hervorzubringen, und beide erzeugen Krebs. Bei geeigneter Dosierung vermögen sie aber auch Krebs zu heilen. BAUER erwartete demnach, daß auch cancerogene Kohlenwasserstoffe bei entsprechender Dosierung Krebs heilen könnten. Diese Überlegung erwies sich als richtig, der Erfolg trat in der Tat ein und eine Anzahl Heilungen menschlicher Hautkrebsse konnte beobachtet werden. Immerhin sind weitere Versuche von anderer Seite abzuwarten, ehe aus diesen Befunden allgemeinwichtige Schlüsse gezogen werden können.

A. HADDOW und Mitarbeiter⁶ machten ähnliche Beobachtungen im

¹ COOK, DODDS u. LAWSON: Proc. Roy. Soc. London (B) **121**, 133 (1936).

² LACASSAGNE: C. r. **195**, 630 (1932).

³ BURROWS: Amer. J. Cancer **24**, 613 (1935).

⁴ BUTENANDT: Ber. Gynäkologie u. Geburtshilfe **40**, 225 (1940) — Veröff. d. Berliner Akad. f. ärztliche Fortbildung **6**, 46 (1940).

⁵ BAUER, K. H.: Archiv f. klin. Chirurgie **189**, 123 (1937).

⁶ HADDOW, A., u. A. M. ROBINSON: Proc. Roy. Soc. London (B) **122**, 442 (1937). — HADDOW, A., C. M. SCOTT u. J. D. SCOTT: Proc. Roy. Soc. London (B) **122**, 477 (1937).

Tierversuch. Sie stellten fest, daß cancerogene Kohlenwasserstoffe stark hindernd auf das Wachstum von *Impftumoren* wirken. Versuche an Ratten ergaben, daß die Geschwülste der mit cancerogenen Kohlenwasserstoffen behandelten Tiere um 75% im Wachstum zurückblieben.

Im Hinblick auf die Möglichkeit der Entstehung von cancerogenen Verbindungen im lebenden Organismus aus Sterinen und Gallensäuren ist die Feststellung von BERNHARD¹ interessant, der an statistischen Unterlagen nachweisen konnte, daß der Prozentsatz der Sterblichkeit an Krebs bei *Gallensteinkranken* erheblich größer ist als sonst.

Im Zusammenhang mit der cancerogenen Wirkung aromatischer Kohlenwasserstoffe muß hier auch noch die *Tumorerzeugung durch Virusarten* kurz erwähnt werden². 1910 entdeckte ROUS, daß ein beim Huhn spontan aufgetretenes Sarkom nicht nur transplantierbar war, sondern daß auch durch *zellfreie Extrakte* Tumoren erzeugt werden konnten. Dieses „Rous-Sarkom“ ist in der Folge eingehend studiert worden, und es gelang sogar FUJINAMI und INAMOTO, einen zellfreien Extrakt zu gewinnen, der auch bei Enten Sarkome hervorrufen konnte.

In diesen zellfreien Extrakten befindet sich ein Virus, das sich von den krankheitserregenden Mikroorganismen durch seine Filtrierbarkeit unterscheidet und selbst bei stärkster Vergrößerung im gewöhnlichen Mikroskop nicht festzustellen ist. Man hat sich unter den Virusarten chemisch einheitliche, sehr hochmolekulare Stoffe vorzustellen, die sich in Gegenwart lebender Zellen zu vermehren vermögen und dann wie die lebenden Mikroorganismen zu Krankheitsregern werden. Die Reindarstellung des *Hühnersarkomvirus* ist bisher noch nicht gelungen. Hingegen konnte ein anderes krebserregendes Virus, das SHOPE-*Papillomvirus*, in einheitlicher Form mit Hilfe der *Ultrazentrifuge* erhalten werden. Es vermag schon mit 10^{-8} g im ccm Infektionen auszulösen. Dieses Virus, das ebenso wie andere Virusstoffe ein Nucleoproteid sein dürfte, ruft bei nordamerikanischen Wildkaninchen Papillome hervor, die gutartig sind und aus denen das Virus gewonnen werden kann.

Bei zahmen Kaninchen können durch dieses Virus ebenfalls Papillome erzeugt werden, die aber nun nicht mehr gutartig sind, sondern nach einigen Monaten ausgesprochen *bösartig* werden können. Es ist bemerkenswert, daß bei zahmen Kaninchen das Virus kaum nachweisbar ist, daß also anscheinend keine Vermehrung des Virus stattgefunden hat. Weiter hat sich die Bildung eines spezifischen neutralisierenden Antikörpers nachweisen lassen, mit dem Immunisierungen erzielt werden konnten. Das hat zu der Auffassung geführt, daß sich das Virus im Tumor in einer maskierten Form befindet, als deren Reaktionsprodukt der Antikörper aufzufassen ist.

Von ganz besonderem Interesse sind die Beziehungen zwischen dem Virus des SHOPE-*Papilloms* und den cancerogenen Kohlenwasserstoffen. Pinselt man Kaninchen mit Teer und injiziert man in die entstandenen Teerpapillome das Virus, so tritt nach 2 Wochen eine so lebhafte Ent-

¹ BERNHARD: Archiv f. klin. Chirurgie **189**, 17 (1937).

² BUTENANDT, A.: Ang. Ch. **53**, 345 (1940).

wicklung zu Carcinomen (fulminante Carcinose) ein, wie sie weder mit Teer noch mit Virus allein erzielt werden kann (ROUS und KIDD).

Diese Versuche haben zu der Annahme geführt, daß die Infektion durch Virusarten sehr weit verbreitet ist, ohne daß es zur Entstehung von Carcinomen kommt. Ein „*labiler Gleichgewichtszustand*“ zwischen Virus und Organismus soll erst durch cancerogene *Kohlenwasserstoffe* und ähnlich wirkende Verbindungen gestört werden, wodurch das Virus erst als Krankheitserreger wirksam werden kann.

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung des *Tumoreiweiß* haben kürzlich F. KÖGL und H. EXLEBEN¹ sehr wichtige Feststellungen machen können. Sie fanden, daß dieses Eiweiß zu einem beträchtlichen Teil *racemisiert* ist und unnatürliche Aminosäuren enthält.

WALDSCHMIDT-LEITZ und Mitarbeiter² zeigten, daß durch Injektion von dL-Glutaminyl-glycin-Lösung die Bildung von d-Peptide spaltenden d-Peptidasen bewirkt wird und die durch 3.4-Benzopyren bei Mäusen sonst hervorgerufenen präcancerösen Veränderungen ausbleiben. Den weiteren Ergebnissen solcher Versuche darf man mit dem größten Interesse entgegensehen.

Die jüngste Entwicklung der Krebsforschung ist ein schönes Beispiel dafür, wie durch das Zusammenwirken von Chemikern, Physikern, Biologen und Ärzten auch bei so schwierigen Problemen wie dem der Krebsentstehung große Erfolge erzielt werden können. Wenn auch wohl das letzte Wort noch nicht gesprochen worden ist, so kann doch wenigstens ein richtunggebender Anfangserfolg verzeichnet werden.

VI. Allgemeine Darstellungsmethoden aromatischer Kohlenwasserstoffe.

In vielen, vielleicht in den meisten Fällen wird die letzte Phase der Darstellung eines aromatischen Kohlenwasserstoffes in der Entfernung von *O-Atomen* oder *Hydroxylgruppen* bestehen, die in einem durch Synthese dargestellten Ringsystem enthalten sind. Hier bedeutete die Zinkstaubdestillation einen großen Fortschritt.

1. Die Zinkstaubdestillation.

Diese sehr wichtige Reduktionsmethode, die von A. VON BAEYER³ entdeckt wurde, kann in verschiedener Weise ausgeführt werden.

Zumeist bedient man sich eines Verbrennungsrohres, das zum größeren Teil mit Bimssteinstücken, die mit Zinkstaub überzogen sind, gefüllt ist. Im kleineren Teil befindet sich die mit Zinkstaub gemischte, zu reduzierende Substanz. Nachdem durch einen Wasserstoffstrom die Luft verdrängt worden ist, wird der Teil mit den Bimssteinstücken bis zur Rotglut erhitzt. Sodann wird auch der Teil

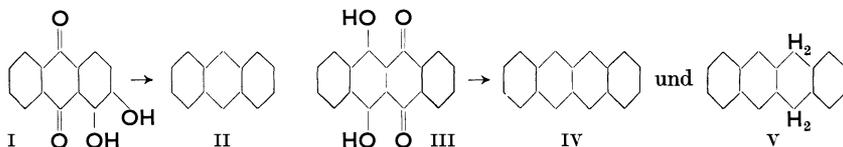
¹ KÖGL, F., u. H. EXLEBEN: H. **258**, 57; **261**, 141, 154 (1939); **263**, 107; **264**, 244 (1940).

² WALDSCHMIDT-LEITZ u. K. MAYER: H. **262**, 4 (1939). — WALDSCHMIDT-LEITZ, K. MAYER u. R. HATSCHKE: H. **263**, 1 (1940). — Vgl. H. BAYERLE u. F. H. PODLOUCKY: H. **264**, 189 (1940) und E. WALDSCHMIDT-LEITZ u. R. HATSCHKE: H. **264**, 196 (1940).

³ BAEYER, A. VON: A. **140**, 295 (1866).

mit der Substanz erhitzt und diese im Wasserstoffstrom langsam über den erhitzten Zinkstaub geleitet. Der Kohlenwasserstoff scheidet sich in den kälteren Teilen des Rohres ab. Bei schwer flüchtigen Substanzen kann auch im Vakuum im Wasserstoffstrom gearbeitet werden.

Mit dieser Methode wird Phenol zu *Benzol*, Naphthol zu *Naphthalin* und Anthrachinon zu *Anthracen* reduziert. Auch aus Hexaoxy-benzol ist auf diese Weise *Benzol* erhalten und damit die Konstitution des *Kohlenoxyd-Kaliums* bewiesen worden. Zur Ermittlung der Konstitution, besonders von wichtigen Naturprodukten, hat die *Zinkstaubdestillation* vortreffliche Dienste geleistet. So gelang es GRAEBE und LIEBERMANN¹ zu zeigen, daß das natürliche *Alizarin* ein *Anthracenderivat* ist. I → II. Bei etwas größeren Ringsystemen ist die Methode zwar noch durchführbar, doch kommt es dabei schon manchmal zu Komplikationen. So ergibt *Dioxy-tetracenchinon* III nicht nur den Grundkohlenwasserstoff, das *Tetracen* IV, sondern daneben auch sein *Dihydroderivat* V².



Bei noch größeren Ringsystemen wird die Ausbeute wegen der bei der Zinkstaubdestillation nötigen hohen Temperatur immer geringer und ist schließlich, wenn der Ausgangsstoff nicht mehr flüchtig ist, überhaupt nicht mehr durchführbar. Hier bewährt sich dann ein anderes Verfahren, bei dem die Reduktion unter wesentlich milderen Bedingungen durchgeführt wird.

2. Die Zinkstaubschmelze.

Dieses Verfahren, das von E. CLAR³ ausgearbeitet worden ist, kommt schon mit Temperaturen aus, die zwischen 200—300° liegen. Eine Verflüchtigung der Substanzen ist dabei nicht nötig, denn die Reduktion wird in einer *Schmelze* von *Natriumchlorid* und *Chlorzink* ausgeführt. Diese Schmelze hat nicht nur ein *hohes Lösungsvermögen* für Chinone und andere zu reduzierende, sauerstoffhaltige Körper, sondern sie *aktiviert* auch die Oberfläche der *Zinkstaubkörner*, indem sie die daranhaftende Oxidschicht entfernt. Die Reduktion ist schon nach einigen Minuten eine vollständige.

Die praktische Durchführung der *Zinkstaubschmelze* gestaltet sich folgendermaßen: 1 Teil des zu reduzierenden Stoffes, 1 Teil Zinkstaub, 1 Teil Natriumchlorid und 5 Teile Chlorzink werden unter Rühren bei etwa 210° zusammengesmolzen. Sodann wird die Temperatur unter weiterem Rühren innerhalb einiger Minuten bis auf 290° erhöht. Dabei kann man das Fortschreiten der Reduktion sehr gut an der Änderung der Farbe der Schmelze verfolgen, denn die

¹ GRAEBE u. LIEBERMANN: B. **1**, 43 (1868). — A. Spl. **7**, 287 (1870).

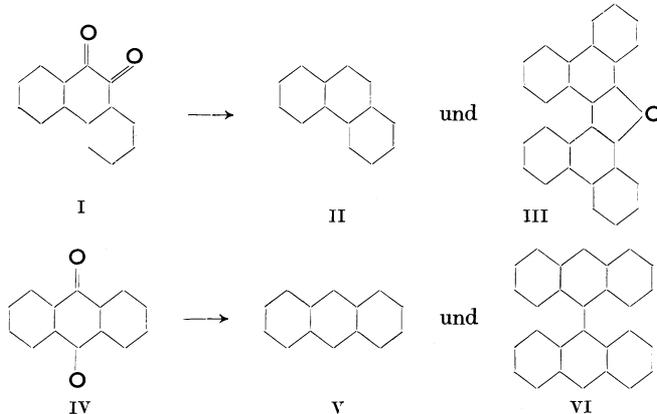
² GABRIEL u. LEUPOLD: B. **31**, 1279 (1898).

³ CLAR, E.: B. **72**, 1645 (1939). — Amer. Pat. 2172020, Tschech. Prior. 16/5. 1936.

Chinone geben beim Lösen in Chlorzink meist *charakteristische Färbungen*, die während der Reaktion allmählich verschwinden und durch die Farben der Kohlenwasserstoffe ersetzt werden. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht in der Weise, daß man sie in verdünnter Salzsäure auflöst und den Rückstand umkrystallisiert. In den meisten Fällen ist es vorteilhafter, den gewaschenen Rückstand sofort einer Sublimation im Vakuum im Kohlendioxidstrom zu unterwerfen. Die Ausbeuten betragen oft bis zu 90% an reinsten Kohlenwasserstoffen.

Beim orientierenden Versuch kann die Zinkstaubschmelze sogar schon im Reagenzglas unter Rühren mit einem Thermometer über freier Flamme durchgeführt werden.

Als Nebenprodukte werden bei der Zinkstaubschmelze manchmal bimolekulare Reduktionsprodukte beobachtet, deren Trennung vom Hauptprodukt sowohl durch Krystallisation als auch durch Sublimation leicht gelingt. So wird z. B. aus Benzophenon *Diphenylmethan* neben etwas *Tetraphenyl-äthylen* erhalten. Phenanthrenchinon I gibt *Phenanthren* II neben wenig *9,9'-Diphenanthrylen-10,10'-oxyd* III. Anthrachinon IV liefert *Anthracen* V neben wenig *Bianthryl* VI.



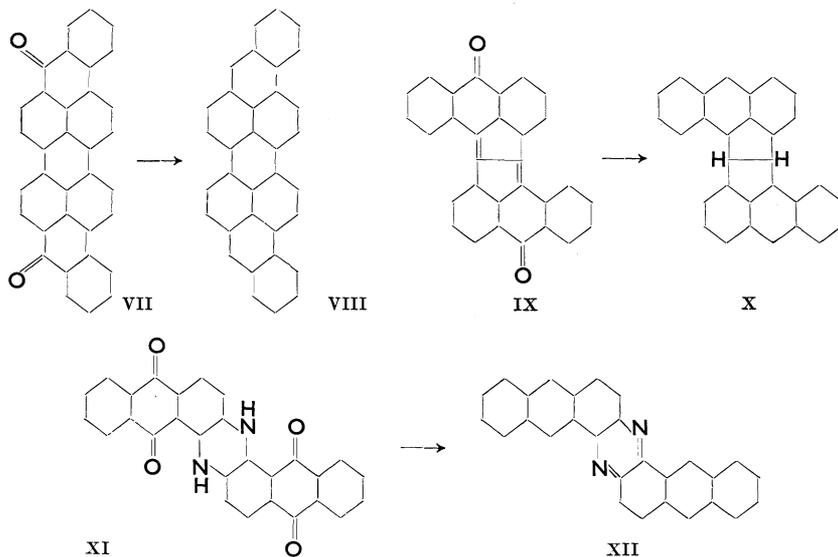
Die Menge der gebildeten bimolekularen Reduktionsprodukte hängt ab vom Wassergehalt des verwandten Chlorzinks. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, *schwach feuchtes Chlorzink* anzuwenden, da ganz trockenes mehr bimolekulare Körper liefert, besonders dann, wenn das Natriumchlorid weggelassen wird. So können bis zu 25% bimolekulare Stoffe erhalten werden.

Auch bei hochmolekularen, polycyclischen Systemen werden sehr gute Ausbeuten erhalten. Aus Violanthron VII entstehen 85% reinstes *Violanthren* VIII. Andere als kondensierte sechsgliedrige Ringsysteme können ebenfalls gut reduziert werden. So Aceanthrono-[2'.1':1.2]-aceanthron IX zu *Aceanthreno*-[2'.1':1.2]-*aceanthren* X¹. Von heterocyclischen Verbindungen konnte Indanthren XI in *Anthrazin* XII übergeführt werden.

Bei allen Ringsystemen, die wenigstens 3 kondensierte Benzolringe enthalten, dürfte der Zinkstaubschmelze wegen der guten Ausbeuten,

¹ CLAR, E.: B. **72**, 2135 (1939).

der niedrigen Temperatur und der Bequemlichkeit der Ausführung vor der Zinkstaubdestillation der Vorzug zu geben sein.



3. Dehydrierungen.

Bei der Darstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe wird man oft in die Lage kommen, *hydroaromatischen Wasserstoff* entfernen zu müssen, der durch zu weitgehende Reduktion in das Ringsystem gelangt ist.

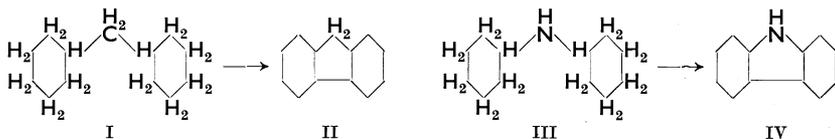
Zur *Dehydrierung* eignen sich von den katalytisch wirkenden Metallen am besten: *Platin*, *Palladium* und *Kupfer*. Fein verteiltes *Nickel*, das ein vorzüglicher Hydrierungskatalysator ist, hat sich bei Dehydrierungen weniger bewährt. Es vermag zwar einfachere Kohlenwasserstoffe glatt zu dehydrieren (z. B. Cyclohexan zu *Benzol*), bei mehrkernigen Ringsystemen kann jedoch manchmal ein tiefer greifender Zerfall beobachtet werden¹.

Sehr gut gelingen Dehydrierungen mit feinverteiltem *Platin* oder *Palladium*. Ihre gebräuchlichste Ausführungsform ist die von N. D. ZELINSKY² angegebene. Sie besteht im Überleiten der zu dehydrierenden Substanz über auf 300° erhitzte 30proz. Platinkohle. Bei hochmolekularen Kohlenwasserstoffen wird zweckmäßig im Vakuum im Kohlensäurestrom gearbeitet.

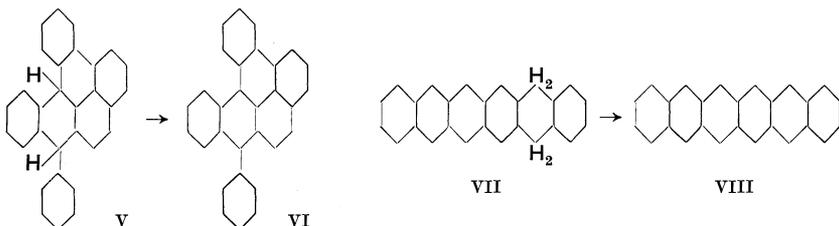
Bei hochhydrierten Kohlenwasserstoffen sind bisweilen Ringschlüsse zu beobachten, die unter Umständen erwünscht sein können. So gibt z. B. Dicyclohexyl-methan I leicht *Fluoren* II, Dicyclohexylamin III liefert *Carbazol* IV:

¹ MANNICH: B. **40**, 159 (1906).

² ZELINSKY, N. D., I. TITZ u. L. FATEJEV: B. **59**, 2580 (1926). — ZELINSKY, N. D., I. TITZ u. M. GAVERDOWSKAJA: B. **59**, 2590 (1926). — ZELINSKY, N. D., u. M. W. GAVERDOWSKAJA: B. **61**, 1049 (1928).



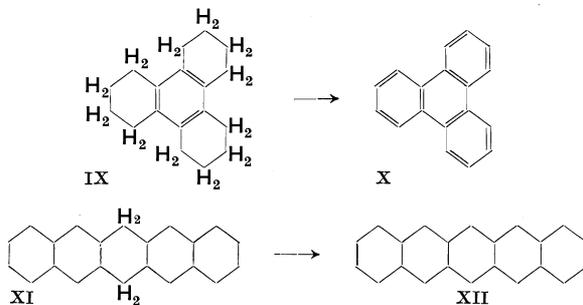
Dihydroderivate von hochkondensierten Ringsystemen geben jedoch glatt die rein aromatischen Kohlenwasserstoffe, auch wenn die Möglichkeit zum Ringschluß zu einem fünfgliedrigen Ring vorliegt; z. B. entsteht aus 5-Phenyl-dihydro-1,2,3,4-dibenzpyren V leicht 5-Phenyl-1,2,3,4-dibenzpyren VI¹:



Wenn nicht die Möglichkeit zur Neubildung eines fünfgliedrigen Ringes vorliegt, werden auch hochhydrierte Kohlenwasserstoffe ohne Komplikationen in aromatische verwandelt, z. B. Dicyclohexyl quantitativ in *Diphenyl*².

CH. MARSCHALK³ führte Dehydrierungen mit *Palladiumkohle* in Trichlorbenzol als Lösungsmittel aus und konnte *Dihydro-hexacen* VII zu dem sehr empfindlichen *Hexacen* VIII dehydrieren.

Bei Dehydrierungen hat sich auch *Kupfer* sehr gut bewährt. Am besten wird es in der Form angewandt, wie es bei der Reduktion von Kupferoxyd zur Elementaranalyse mit Wasserstoff erhalten wird. Das



Hydroderivat wird bei 400° im CO₂-Strom über diesen Katalysator geleitet. Seine Reaktivierung geschieht sehr einfach, indem man mit Luft oberflächlich oxydiert und dann mit Wasserstoff wieder reduziert. MANNICH⁴ konnte so aus *Dodekahydro-triphenylen* IX leicht *Triphenylen* X

¹ CLAR, E.: B. **63**, 112 (1930).

² Lit. in Fußnote 2 auf S. 76.

³ MARSCHALK, CH.: Bl. **6**, 1112 (1939). — Vgl. E. CLAR: B. **72**, 1817 (1939).

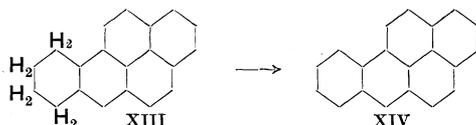
⁴ MANNICH: B. **40**, 153 (1907).

gewinnen, und E. CLAR und FR. JOHN¹ stellten in gleicher Weise aus Dihydro-pentacen XI erstmalig das empfindliche *Pentacen* XII dar.

R. SCHOLL und K. MEYER² benutzten die Dehydrierungen mit *Kupfer*, um aus mehrkernigen Chinonen die Grundkohlenwasserstoffe darzustellen, indem sie die Chinone zunächst mit *Jodwasserstoff* und *rotem Phosphor* im Bombenrohr zu Polyhydro-Kohlenwasserstoffen unbekannter Konstitution reduzierten und dann mit Kupfer dehydrierten. So wurde z. B. *Anthanthren* aus Anthanthron, *Violanthren* aus Violanthron erhalten. Diese unbequeme Arbeitsweise mit kleinen Mengen in Bombenrohren läßt sich aber durch die einfache Zinkstaubschmelze (S. 74) vortrefflich ersetzen.

Früher wurde zu Dehydrierungen häufig *Schwefel* verwendet, der dabei in Schwefelwasserstoff übergeht. Seine Wirkung ist zu energisch, so daß öfters Ringsysteme zerstört werden, Kondensationen eintreten und auch schwefelhaltige Reaktionsprodukte entstehen.

Alle diese Nachteile zeigt das milder wirkende *Selen* nicht. Diese Dehydrierungsmethode, die von O. DIELS und *Mitarbeitern*³ eingeführt worden ist, hat seither vielfache Anwendungen gefunden. Sie wird ausgeführt, indem man die zu dehydrierende Substanz mehrere Stunden mit Selen bei um 300° liegenden Temperaturen zusammen schmilzt. Dabei entstehen Selenwasserstoff und der aromatische Kohlenwasserstoff. Auf diese Weise wurde die Dehydrierung des Cholesterins durchgeführt. Im allgemeinen wird die Methode viel zur *Konstitutionsermittlung* von Naturstoffen angewendet. So gibt Abietinsäure *Reten*, Cadalin *Cadinen*. Weiter konnten COOK und HEWETT⁴ aus *Tetrahydro-3.4-benzopyren* XIII das sehr wichtige, cancerogene *3.4-Benzopyren* XIV darstellen.



Die Dehydrierung mit Selen hat in ähnlichen Fällen noch vielfach gute Dienste geleistet.

So wertvoll Aluminiumchlorid für Ringschlüsse unter Abspaltung von Wasserstoff ist, hat es doch bei reinen Dehydrierungen keine große Anwendung finden können. Der Grund liegt darin, daß der Wasserstoff nur zum kleinsten Teil in elementarer Form frei wird und zum anderen Teil unerwünschte Nebenreaktionen verursacht. Mit wasserfreiem Aluminiumchlorid wird 9.10-Dihydro-anthracen zu *Anthracen*⁵ und 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-anthracen zu *9.10-Diphenyl-anthracen*⁶ dehydriert.

¹ CLAR, E., u. FR. JOHN: B. **62**, 3021 (1929); **63**, 2967 (1930).

² SCHOLL, R., u. K. MEYER: B. **67**, 1229, 1236 (1934).

³ DIELS, O., W. GÄDKE u. P. KÖRDING: A. **459**, 1 (1927). — DIELS, O., u. A. KARSTENS: B. **60**, 2323 (1927).

⁴ COOK u. HEWETT: Soc. **1933**, 398.

⁵ SCHOLL u. SEER: B. **55**, 340 (1922).

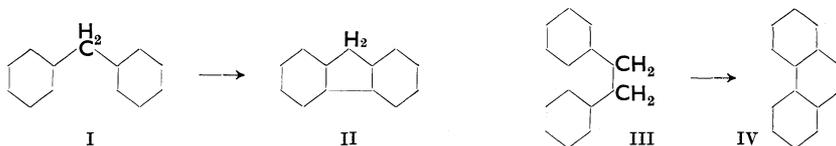
⁶ DE BARRY-BARNETT, E., J. W. COOK u. I. G. NIXON: Soc. **1927**, 512.

In besonderen Fällen haben sich *Phenanthrenchinon* in Nitrobenzol und *Chloranil* in siedendem Xylol bewährt. So konnte Dihydro-pentacen zu *Pentacen* in besserer Ausbeute dehydriert werden als mit den anderen Verfahren¹ (s. S. 77 XI → XII).

4. Pyrokondensationen und Dehydrierungen.

Die etwas brutalen *Pyrokondensationen* spielten im Anfange der Entwicklung der aromatischen Chemie eine große Rolle. Sie haben aber heute in ihrer ursprünglichen Form viel an Bedeutung verloren. Eine der wichtigsten Reaktionen dieser Art ist die Kondensation dreier Moleküle Acetylen zu *Benzol*, ferner die Vereinigung zweier Benzolmoleküle zu *Diphenyl*. Sie wurden von dem Klassiker der Pyrokondensationen M. BERTHELOT² durch Einleiten der Dämpfe oder Gase in ein glühendes Eisenrohr bewirkt.

C. GRAEBE³ stellte auf dieselbe Weise *Fluoren* II aus Diphenylmethan I und *Phenanthren* IV aus Dibenzyl III her:



Zwei Moleküle Naphthalin vereinigen sich zu *2.2'-Dinaphthyl*⁴, ein Gemisch von Benzol und Äthylen gibt ein Gemisch von *Styrol*, *Diphenyl*, *Naphthalin*, *Phenanthren* und *Anthracen*⁵.

Eine *Verfeinerung* der Methode bedeutete die Einführung eines glühenden, elektrisch geheizten Drahtes an Stelle des glühenden Eisenrohres. Als Glühdraht eignen sich am besten der *Kohlefaden einer Glühlampe*⁶ oder ein dünner *Platindraht*⁷. Mit letzterem führten H. MEYER und A. H. HOFMANN⁷ zahlreiche Pyrokondensationen durch. Aus Toluol erhielten sie *Dibenzyl*, *Stilben* und *Anthracen*, aus *p*-Xylol *p*-*Dimethylstilben*, aus Anthracen *9.9'*-*Bianthryl* neben anderen Produkten. Interessant ist auch die Bildung von *Anthracen* aus *o*-Bromtoluol, die besonders glatt erfolgt, da ein Teil des Wasserstoffes als Bromwasserstoff austreten kann:



¹ CLAR, E., u. FR. JOHN: B. **63**, 2967 (1930).

² BERTHELOT, M.: C. r. **62**, 965 (1865); **63**, 479 (1866) — A. ch. (4) **9**, 445 (1866); **12**, 52 (1867); **16**, 143, 172 (1869).

³ GRAEBE, C.: A. **174**, 194, 177 (1874) — B. **7**, 48 (1874).

⁴ FERKO, P.: B. **20**, 662 (1887).

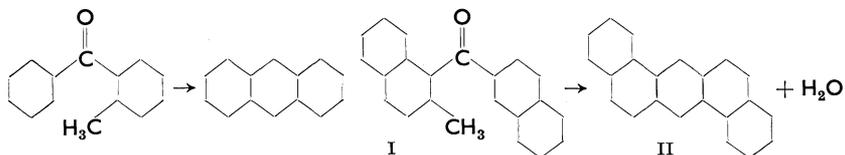
⁵ FERKO, P.: B. **20**, 660 (1887).

⁶ LÖB, W.: Z. EL. Ch. **7**, 903 (1901); **8**, 777 (1902) — B. **34**, 917 (1901).

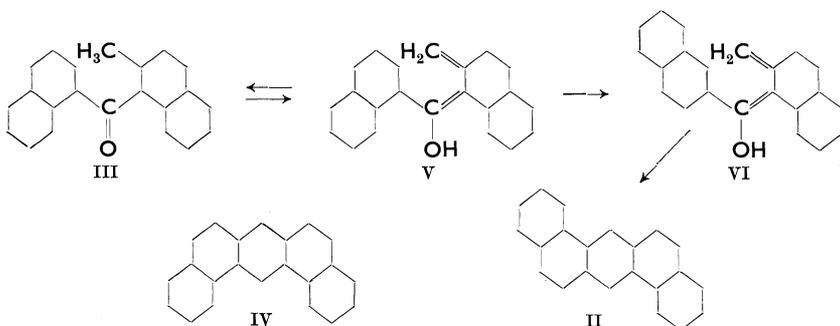
⁷ MEYER, H., u. A. H. HOFMANN: Mh. Chem. **37**, 681 (1916); **38**, 141, 343 (1917).

5. Pyrolysen o-methylierter aromatischer Ketone.

Eine spezielle Ausführungsform der Pyrokondensationen ist die von ELBS¹ entdeckte *Pyrolyse o-methylierter Ketone*. Diese für den Aufbau auch höherer Ringsysteme wichtig gewordene Kondensation erfolgt recht gut, da dabei der Wasserstoff nicht elementar austritt, sondern mit dem Carbonyl-O-Atom Wasser bildet:



ELBS hat auf diese Weise zahlreiche Methylhomologe des Anthracens dargestellt. Zum Aufbau noch größerer Ringsysteme ist die Methode zuerst von E. CLAR² angewandt worden. Während bei der Darstellung von Anthracenen nach ELBS die Ketone mehrere Tage zum Sieden erhitzt werden müssen, genügt bei den mehrkernigen Ketonen wegen ihres höheren Siedepunktes etwa eine halbe Stunde. So wurde z. B. das *cancerogene 1,2,5,6-Dibenzanthracen* II aus 2-Methyl-1,2'-dinaphthylketon I erhalten². Mit den Pyrokondensationen teilt die Methode den Fehler der Undurchsichtigkeit des Reaktionsverlaufes, so daß das Ergebnis nicht immer leicht formelmäßig zu deuten ist und Schlüsse auf die Konstitution des Kohlenwasserstoffes aus seiner Darstellung nur mit Vorsicht gezogen werden dürfen. So gibt z. B. 2-Methyl-1,1'-dinaphthylketon III nicht *1,2,7,8-Dibenzanthracen* IV, wie zu erwarten wäre, sondern, wie von J. W. COOK³ gefunden wurde, *1,2,5,6-Dibenzanthracen* II. Diese merkwürdige *Umlagerung* wird von COOK mit einer *Enolisierung* des Ketons III zu V und VI erklärt, die für ähnliche Ketone nachgewiesen werden konnte.



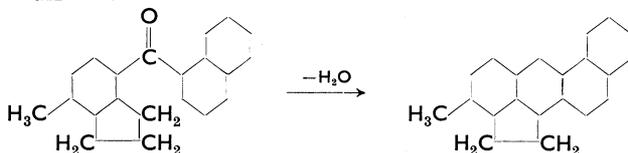
¹ ELBS: J. pr. (2) **35**, 471 (1887); **33**, 185 (1886); **41**, 1 (1890) — B. **17**, 2848 (1884).

² CLAR, E.: B. **62**, 350 (1929). — CLAR, E., FR. JOHN u. B. HAWRAN: B. **62**, 941 (1929). — CLAR, E., H. WALLENSTEIN u. R. AVENARIUS: B. **62**, 950 (1929). — CLAR, E.: B. **62**, 1574 (1929). — CLAR, E., u. FR. JOHN: B. **62**, 3021 (1929). — Vgl. L. F. FIESER u. E. M. DIETZ: B. **62**, 1827 (1929).

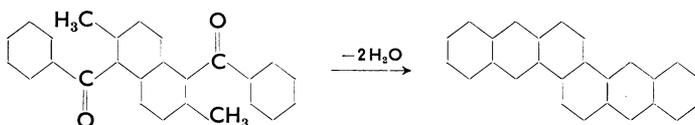
³ COOK, J. W.: Soc. **1931**, 487; **1932**, 1472.

Mit der Wahrscheinlichkeit einer solchen *Umlagerung* muß immer gerechnet werden, wenn der entstehende Kohlenwasserstoff wie IV eine *cis-bisangulare* Struktur haben würde¹.

Eine interessante Modifikation der *Pyrolyse o-methylierter Ketone* ist die Synthese des Methyl-cholanthrens von L. F. FIESER und A. M. SELIGMAN²:

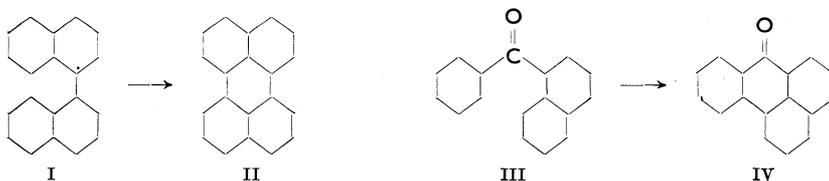


Auch *doppelte Ringschlüsse* lassen sich gut durchführen³:



6. Ringschlüsse und Dehydrierungen durch Aluminiumchlorid.

Die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids vermag die hohe Temperatur der Pyrokondensationen bis zu einem gewissen Grad zu ersetzen. FRIEDEL und CRAFTS⁴ zeigten, daß je 2 Moleküle Benzol oder Naphthalin bei viel niedrigeren Temperaturen als bei der Pyrokondensation mit Aluminiumchlorid zu *Diphenyl* bzw. *Dinaphthyl* verknüpft werden. SCHOLL benutzte dann die dehydrierenden Eigenschaften des Aluminiumchlorids, um Ringschlüsse zu erzielen. Er konnte aus 1.1'-Dinaphthyl I *Perylen* II in mäßiger Ausbeute erhalten⁵. Auch Naphthalin ergab bei der gleichen Behandlung eine kleine Menge Perylen:



Bessere Ausbeuten werden erhalten, wenn dem abzusplittenden Wasserstoff Gelegenheit gegeben wird, wenigstens vorübergehend sich an einem anderen Ort des Moleküls festzusetzen. Der beste Platz hierzu ist ein *Keton-* oder *Chinon-Carbonyl*. Durch Luftsauerstoff wird er dann dort bei der Aufarbeitung wegoxydiert. So läßt sich 1-Benzoyl-

¹ COOK, J. W.: Soc. **1931**, 499. — CLAR, E., u. FR. JOHN: B. **64**, 981 (1931). — CLAR, E., FR. JOHN u. R. AVENARIUS: B. **72**, 2139 (1939). — CLAR, E.: B. **73**, 81 (1940).

² FIESER, L. F., u. A. M. SELIGMAN: Soc. **57**, 228 (1935).

³ CLAR, E., H. WALLENSTEIN u. R. AVENARIUS: B. **62**, 950 (1929).

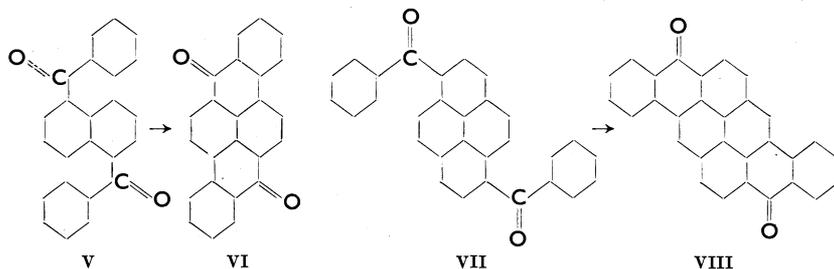
⁴ FRIEDEL u. CRAFTS: Bl. (2) **39**, 195, 306 (1883) — C. r. **100**, 694 (1885).

⁵ SCHOLL: B. **43**, 2202 (1910).

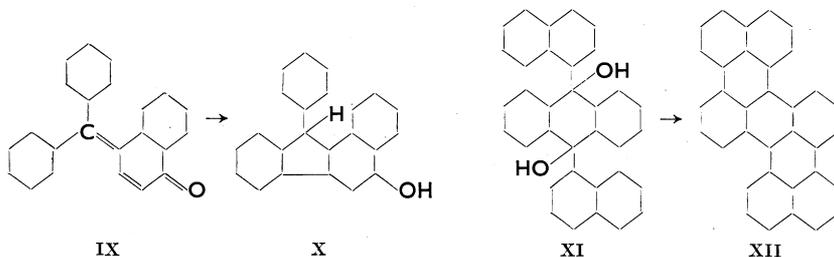
naphthalin III durch „Verbacken“ mit Aluminiumchlorid gut in *Benzanthron* IV überführen¹.

Eine technisch brauchbare Form erhielt das Verfahren, als in den *Höchster Farbwerken*² die Beobachtung gemacht wurde, daß die Ausbeute sehr erhöht wird, wenn in die Reaktionsmasse *Luft* oder *Sauerstoff* eingeleitet wird. Auf diese Weise kann auch 1.5-Dibenzoyl-naphthalin V zu 3.4,8.9-Dibenzpyren-5.10-chinon VI kondensiert werden, was nach SCHOLLS Arbeitsweise nicht gelingen wollte³.

Eine weitere wesentliche Verbesserung brachte ein anderes Verfahren der *I. G. Farbenindustrie AG.*, das darin besteht, daß man in einer *dünnflüssigen Schmelze* von *Aluminiumchlorid* und einem *Alkalichlorid* arbeitet. Trockener Sauerstoff oder Luft lassen sich dann schnell und gründlich in die Schmelze einrühren⁴. Man erhält so z. B. *Pyranthron* VIII in 80proz. Ausbeute aus 3.8-Dibenzoyl-pyren VII.



Leicht und schnell gehen auch solche Kondensationen ohne Zuführung von Sauerstoff, bei denen der entstehende Wasserstoff sich entweder dauernd an anderer Stelle des Moleküls festsetzen kann oder wo er im selben Molekül eine reduzierbare Gruppe vorfindet. So gibt



Naphthofuchson IX nach E. CLAR⁵ in benzolischer Lösung mit Aluminiumchlorid schnell und glatt 3-Oxy-9-phenyl-1,2-benzofluoren X und 9.10-Di-(α -naphthyl)-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen XI mit Alu-

¹ SCHOLL u. SEER: A. **394**, 111 (1912).

² Höchster Farbwerke: DRP. 412053 (1922), 423720 (1924), 420412 (1923), 423283 (1923) — I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 426711 (1924).

³ SCHOLL u. NEUMANN: B. **55**, 118 (1922).

⁴ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 518316 (1927), 555180 (1929). Erfinder: KRÄNZLEIN, VOLLMANN u. DIEFFENBACH. — Vgl. VOLLMANN, BECKER, CORELL u. STRECK: A. **531**, 118 (1937).

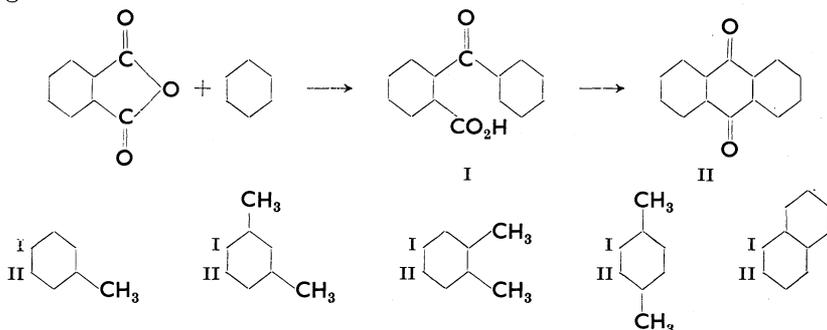
⁵ CLAR, E.: B. **63**, 512 (1930).

miniumchlorid bei 110° nach E. CLAR und A. GUZZI¹ leicht das grünblaue 1.9,5.10-Di-(*peri-naphthylen*)-anthracen XII.

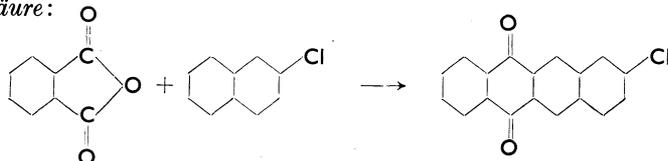
7. Synthesen mit Phthalanhydrid.

Im vorigen Abschnitt sind einige Ringschlüsse beschrieben worden, die nicht direkt zu Kohlenwasserstoffen führen. Da jedoch in sehr vielen Fällen bei den Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe zuerst ein sauerstoffhaltiges Ringsystem aufgebaut werden muß, das dann zum Kohlenwasserstoff reduziert wird, mögen auch die Synthesen mit Phthalanhydrid hier kurz erwähnt werden.

Die Entstehung von *Benzoylbenzoesäure* aus Phthalanhydrid und Benzol mittels Aluminiumchlorid ist zuerst von FRIEDEL und CRAFTS² beobachtet worden. Zur Darstellung von *Anthrachinon* und seinen Homologen verfährt man meist in der Weise, daß man Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid auf einen Überschuß von Benzol oder seinen Homologen einwirken läßt. Dabei entsteht zuerst *Benzoyl-benzoylsäure* I, die dann mit Schwefelsäure zum *Anthrachinon* II kondensiert wird. Bei den Homologen und beim Naphthalin ist die Stelle des Eintrittes des Phthalanhydrids mit I und die Stelle des Ringschlusses mit II gekennzeichnet.



Bei Synthesen von Kohlenwasserstoffen wird im allgemeinen nicht das Bedürfnis bestehen, Kondensationen mit Halogen- oder Oxyderivaten durchzuführen, doch kann ihre Anwendung dann notwendig werden, wenn die Reaktion durch die Substituenten einen anderen, in bestimmten Fällen erwünschten Verlauf nimmt. So geben z. B. Naphthalin, 1-Methylnaphthalin und 1-Chlornaphthalin 1.2-Benzanthrachinon bzw. seine entsprechenden Abkömmlinge. Dagegen liefert 2-Chlornaphthalin nach HELLER³ 8-Chlor-tetracenchinon-(5.12) über eine *Chlornaphthoylbenzoesäure*:

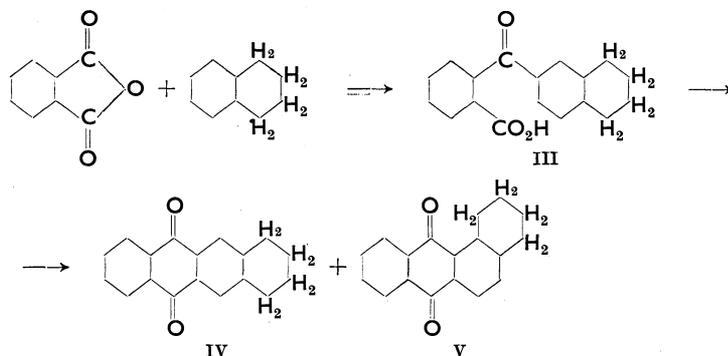


¹ CLAR, E., u. A. GUZZI: B. **65**, 1521 (1932).

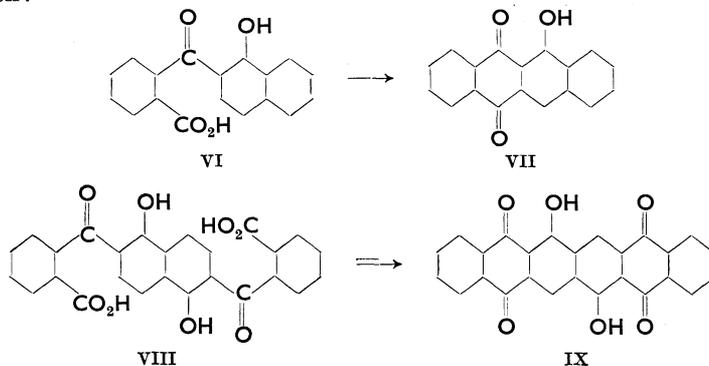
² FRIEDEL u. CRAFTS: C. F. **86**, 1370 (1878).

³ HELLER: B. **45**, 671 (1912); **46**, 1497 (1913).

Man hat es also in der Hand, durch geeignete Substitution des Naphthalins an Stelle der sonst erhaltenen Derivate des *Tetraphens* (1.2-Benzanthracens) solche des weniger leicht zugänglichen *Tetracens* zu erhalten. Phthalanhydrid und Tetralin geben nach SCHROETER¹ die *Ketonsäure* III, die sich zu IV und V kondensieren läßt:



DEICHLER und WEIZMANN² konnten 1-Naphthol und Phthalanhydrid nur mit Borsäure allein zu VI kondensieren. Der Ringschluß zum *Oxytetracenchinon* VII wird mit Schwefelsäure durchgeführt. Mit 1.5-Dioxy-naphthalin gelang BENTLEY, FRIEDL und WEIZMANN³ in derselben Weise die Einführung zweier Phthalsäurereste zu VIII. Den doppelten Ringschluß zu IX konnten sie jedoch nicht erzwingen. E. CLAR⁴ zeigte, daß Kondensation und Ringschluß zum Hexacenderivat IX in einer *Schmelze* von *Aluminiumchlorid-Natriumchlorid* in einer Operation gelingen:



E. PHILIPPI⁵ konnte mit *Pyromellithsäure-anhydrid* X über die *Ketonsäuren* XI und XII doppelte Kondensation und Ringschluß zu *Pentacendichinon* XIII erzielen:

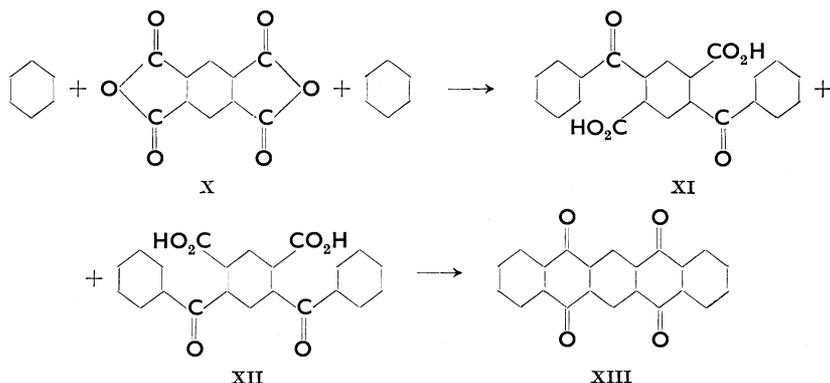
¹ SCHROETER: B. **54**, 2242 (1921).

² DEICHLER u. WEIZMANN: B. **36**, 547 (1903).

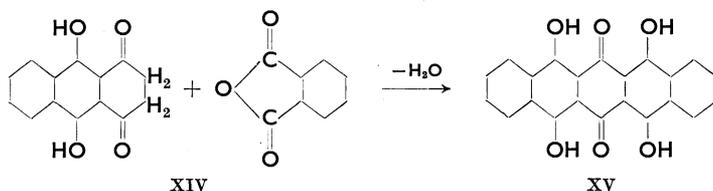
³ BENTLEY, FRIEDL u. WEIZMANN: Soc. **91**, 1588 (1907).

⁴ CLAR, E.: B. **72**, 1817 (1939).

⁵ PHILIPPI, E.: Mh. Chem. **32**, 631 (1911).



Besonders leicht kondensiert sich Phthalanhydrid mit Leukochinizarin XIV. CH. MARSCHALK¹ fand, daß die Reaktion schon beim Erhitzen ohne jedes Kondensationsmittel gelingt. Auf diese Weise ist über *Tetraoxy-pentacenchinon* XV ein einfacher Weg in die *Pentacen-Reihe* zugänglich gemacht worden:



8. Synthesen mit Bernsteinsäure-anhydrid.

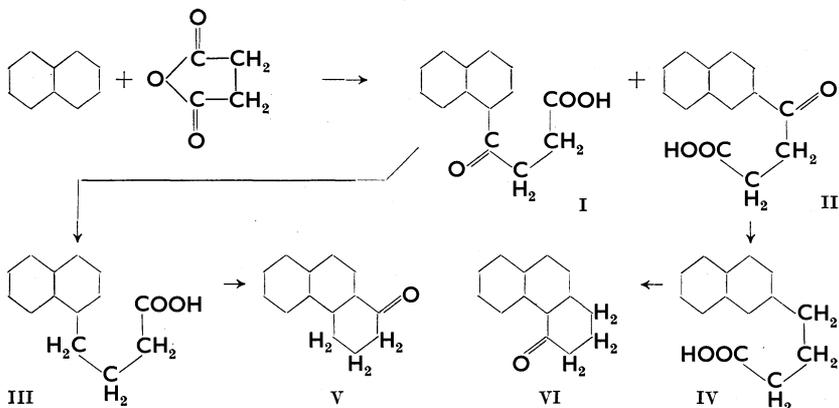
Während die Kondensationen mit Phthalanhydrid einen Zuwachs von zwei neuen Ringen bringen, ist es mit *Bernsteinsäure-anhydrid* möglich, nur einen Ring anzugliedern. Die Reaktion hat zum Aufbau von Kohlenwasserstoffen in der letzten Zeit mehr an Bedeutung gewonnen. Bei der Kondensation mit Naphthalin hat sich Nitrobenzol als Lösungsmittel bewährt. Sie ergibt nach R. D. HAWORTH² zwei *Ketonsäuren* I und II. Während bei den Benzoyl-benzoesäuren die Reduktion des Carbonyls vor dem Ringschluß nur in Ausnahmefällen notwendig wird, ist sie bei den *Aroyl-propionsäuren* immer durchzuführen. Hier wird die CLEMENSCHKE *Methode* angewandt. Die Ketonsäuren geben so die Säuren III und IV, die dann leicht den Ringschluß zu den *Keto-tetrahydro-phenanthrenen* V und VI eingehen.

In das Carbonyl von V oder VI lassen sich vor der Dehydrierung zum Phenanthren durch GRIGNARD-*Reaktion* Alkyl- oder Arylgruppen einführen. Man erhält so *Alkyl-* oder *Aryl-Phenanthrene*. Es lassen sich auch substituierte Bernsteinsäuren verwenden. Statt Naphthalin können auch einige seiner Substitutionsprodukte genommen werden.

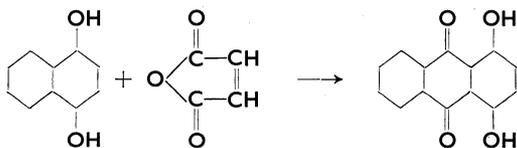
¹ MARSCHALK, CH.: Bl. (5) 4, 1535 (1937). — Vgl. DRP. 298345.

² HAWORTH, R. D.: Soc. 1932, 1125.

Mehrkernige Kohlenwasserstoffe sind ebenfalls bei dieser Kondensation angewandt worden, die so einen großen Anwendungsbereich bekommt.



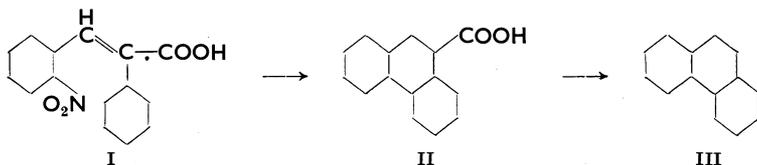
An Stelle von Bernsteinsäure-anhydrid ist auch *Maleinsäure-anhydrid* verwendet worden. K. ZAHN und P. OCHWAT¹ stellten z. B. *Chinizarin* aus Maleinsäure-anhydrid und 1.4-Dioxy-naphthalin in einer Schmelze von Aluminiumchlorid und Natriumchlorid dar:



Diese Methode hat jedoch nicht so viel Anwendung gefunden wie die mit Bernsteinsäure-anhydrid.

9. Ringschlüsse von Stilbenderivaten.

Die Synthesen mit Phthalanhydrid liefern zumeist in glatter Reaktion ein Skelett mit drei linear kondensierten Benzolkernen. Weniger einfach sind jene Synthesen, die zu einem Skelett mit drei angular kondensierten Benzolkernen führen. Die *PSCHORR'sche Phenanthren-synthese*² besteht in der Kondensation von *o*-Nitrobenzaldehyd mit phenylessigsäurem Natrium unter der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Chlorzink zu α -Phenyl-*o*-nitrozimtsäure I. Die Nitro-



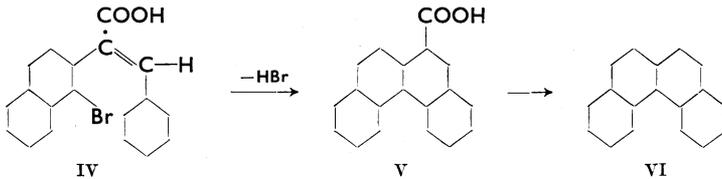
gruppe wird zur *Aminogruppe* reduziert, letztere diazotiert und die Diazoverbindung mit Kupferpulver geschüttelt. Dabei spaltet sich

¹ ZAHN, K., u. P. OCHWAT: A. 462, 72 (1928).

² PSCHORR, R.: B. 29, 496 (1896).

Stickstoff ab und es entsteht in glatter Reaktion *Phenanthren-9-carbonsäure* II, die sich leicht zum *Phenanthren* III decarboxylieren läßt.

Nach einem Verfahren der *I.G. Farbenindustrie AG.*¹ lassen sich *Stilbenderivate* mit *o-ständigem Bromatom* durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd, gegebenenfalls in Gegenwart von siedendem Chinolin, ringschließen. Diese Methode, die sicher noch weiterer Anwendung fähig ist, wurde bereits zur Synthese von mehrkernigen Kohlenwasserstoffen angewandt. So konnte C. L. HEWETT² aus IV, das aus Benzaldehyd und 1-brom-2-naphthylessigsäurem Natrium darstellbar ist, durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd *3.4-Benzphenanthren-10-carbonsäure* V und daraus *3.4-Benzphenanthren* VI gewinnen.



10. Die Verarbeitung von Steinkohlenteer.

Da über die Verarbeitung von *Steinkohlenteer* ein umfangreiches Schrifttum vorhanden ist, braucht im Rahmen dieses Buches nicht näher darauf eingegangen zu werden.

Der Steinkohlenteer ist auch heute noch das wichtigste Ausgangsmaterial zur Darstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Seine weitere Erforschung wird seit längerer Zeit mit seltenen Ausnahmen³ nur in den Forschungslaboratorien der Industrie durchgeführt, da dabei sehr große Mengen einzelner Fraktionen zur Verarbeitung kommen müssen. Sehr schöne Erfolge hat besonders das wissenschaftliche Laboratorium der *Gesellschaft für Teerverwertung* in *Duisburg-Meiderich* unter Leitung von R. WEISSGERBER und O. KRUBER aufzuweisen. Diese Arbeiten, die zumeist in den *Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft* erschienen sind, machen der reinen Forschung eine ganze Anzahl von Kohlenwasserstoffen und anderen Verbindungen zugänglich, die jetzt im Handel zu haben sind.

Neuerdings hat sich auch in den Nebenprodukten bei der destruktiven Hydrierung von Steinkohlenteerpech, Erdölen und Braunkohlenölen ein neues Ausgangsmaterial zur Darstellung von mehrkernigen Kohlenwasserstoffen, z. B. *Pyren*, *1.12-Benz-perylen* und *Coronen*, ergeben⁴.

¹ E. P. 459108 (1936); C. **1937 II**, 2262.

² HEWETT, C. L.: Soc. **1938**, 1286.

³ COOK, HEWETT u. HIEGER: Soc. **1933**, 395.

⁴ I. G. Farbenindustrie: F. P. 49332, 50087, Deutsch. Prior. 1/4. 1937; E. P. 510736 (1938), F. P. 816162 (1937), E. P. 431795 (1934), 470338 (1936), 497089 (1937), F. P. 783881 (1934); C. **1937 II**, 3847; C. **1939 I**, 3832; C. **1940 I**, 2067.

Besonderer Teil.

A. *kata*-Kondensierte Kohlenwasserstoffe.

I. Benzol.

Benzol wurde 1825 von FARADAY im komprimierten Ölgas entdeckt. A. W. HOFMANN und MANSFIELD konnten *Benzol* aus *Steinkohlenteer* erst seit 1848 in größerer Menge gewinnen. Ebenso wie bei der Ver-

kokung der Steinkohlen entsteht es auch bei zahlreichen anderen *pyrogenen Prozessen*, so z. B. bei der *destruktiven Destillation* von Braunkohlenteer oder Petroleum. Von theoretischer Bedeutung sind die Bildung von Benzol durch *Überhitzen* von *Acetylen* nach BERTHELOT und die Benzolsynthese von WILLSTÄTTER und HATT¹ aus Pimelinsäure. Will man kleine Mengen sehr reines Benzol gewinnen, so empfiehlt sich noch heute die von MITSCHERLICH 1833 entdeckte Methode der Destillation von *Benzoessäure* mit Kalk.

Aus Steinkohlenteer wird das Benzol durch mehrfache, sorgfältig fraktionierte Destillation dargestellt. Saure und basische Bestandteile der einzelnen Fraktionen werden durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure bzw. verdünnter Natronlauge entfernt. Das sog. *Reinbenzol*, das zwischen 80—81° übergeht, enthält noch geringe Mengen von *Toluol*, *Schwefelkohlenstoff* und *Thiophen*. Von ersteren kann es durch Ausfrieren befreit werden, da die Benzolhomologen dabei flüssig bleiben. Schwefelkohlenstoff kann durch heiße Natronlauge entfernt werden. Zur Abscheidung von Thiophen wird mit wenigen Prozenten konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure gewaschen. Eine andere Methode besteht im Kochen des Benzols mit Eisessig und *Quecksilberoxyd*. Dabei scheidet sich Thiophen als $C_4H_2S(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot Hg \cdot OH$ ab. Das im

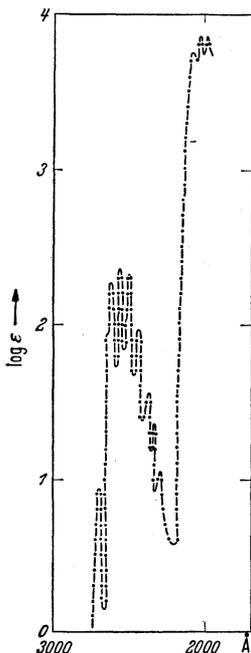


Abb. 21. Absorptionsspektrum des Benzols in Hexan nach V. HENRI: Journ. Phys. Rad. 3, 180 (1922). Lage der Banden in Å: 2886, 2607, 2547, 2487, 2435, 2378, 2339, 2290; 2068, 2034, 1978. Ferner finden SCHEIBE, POVENZ u. LINSTRÖM: Ph. Ch. (B) 20, 233 (1933) anschließend für Benzoldampf noch Banden bei: 1932, 1901 und eine sehr intensive Bande bei 1790 Å.

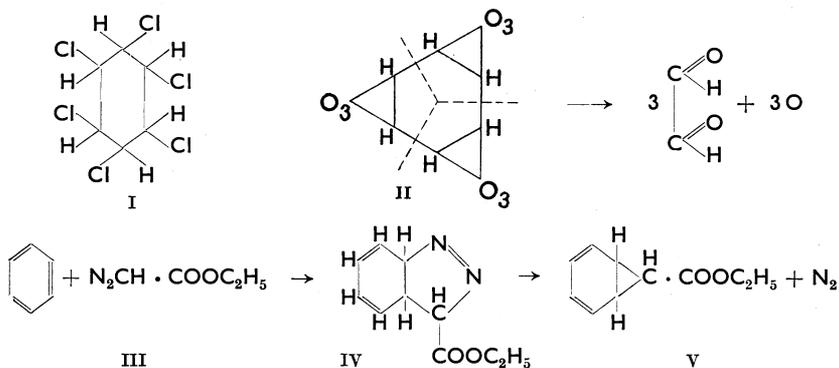
Reinigung von konstant siedendem Benzol ist das Kochen mit wasserfreiem *Aluminiumchlorid* und Abdestillieren.

Eigenschaften. Reines Benzol ist eine farblose, eigentümlich riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 80,4° siedet und in der Kälte zu rhombischen Prismen erstarrt, die bei 5,5° schmelzen. $D_{20} = 0,87865$. Es ist in Wasser nur sehr schwer löslich, mischt sich

¹ WILLSTÄTTER u. HATT: B. 45, 1464 (1912).

aber leicht mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und anderen organischen Lösungsmitteln; es ist ferner ein sehr gutes Lösungsmittel für Fette, Harze und höhere aromatische Kohlenwasserstoffe. Benzol gibt Molekülverbindungen mit Pikrinsäure, Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Antimontrichlorid und Antimontribromid. Absorptionsspektrum s. Abb. 21.

Additionsreaktionen. Bei den folgenden Reaktionen verhält sich Benzol, als wenn es tatsächlich echte Doppelbindungen enthalten würde. Mit Palladiumschwarz oder Platinmohr oder reduziertem Nickel addiert Benzol leicht 3 Mol Wasserstoff und liefert *Cyclohexan*. Im Sonnenlicht werden 3 Mol Chlor aufgenommen unter Bildung von *Hexachlorcyclohexan* I. Ein entsprechendes Additionsprodukt wird auch mit Brom erhalten. Benzol addiert ferner 3 Mol Ozon unter Bildung des *Triozonides* II¹, das beim Erwärmen mit Wasser in 3 Mol *Glyoxal* zerfällt.



Eine für Doppelbindungen charakteristische Reaktion ist die mit *Diazoessigester* III → IV → V². Unterchlorige Säure wird von Benzol dreimal addiert unter Bildung von *Phenosestrichlorhydrin* C₆H₆O₃Cl₃³.

Substitutionsreaktionen. In Gegenwart von Katalysatoren, wie Jod, Eisenchlorid, Zinkchlorid, Aluminiumchlorid u. a. gibt Benzol mit Chlor Chlorbenzol, *o*- und *p*-Dichlorbenzol neben wenig *m*-Dichlorbenzol, *1.2.4*-Trichlorbenzol, *1.2.4.5*-Tetrachlorbenzol, *Pentachlorbenzol* und schließlich *Hexachlorbenzol*. Ganz entsprechend verläuft die Bromierung. Wird jedoch die Halogenierung bei Temperaturen von 500 bis 600° vorgenommen, so überwiegen unter den Disubstitutionsprodukten die *m*-Verbindungen⁴. *Jodbenzol* wird aus Benzol direkt durch Erhitzen mit Jod, Jodsäure und Wasser auf 200—240° erhalten⁵. An Stelle von Jodsäure können auch andere Oxydationsmittel treten.

Salpetersäure oder besser eine Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure gibt mit Benzol zunächst *Nitrobenzol*, dann *m*-Dinitrobenzol neben sehr wenig *o*- und *p*-Isomeren. Die weitere Nitrierung von *m*-Dinitro-

¹ HARRIES u. WEISS: B. **37**, 3431 (1904).

² BUCHNER u. CURTIUS: B. **18**, 2377 (1885); BUCHNER: B. **29**, 106 (1896).

³ CARIUS: A. **136**, 324 (1865).

⁴ WIBAUT, VAN DE LANDE u. WALLAGH: R. **52**, 794 (1933); **56**, 65 (1937).

⁵ KEKULÉ, A.: A. **137**, 162 (1866).

benzol mit rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure gibt *1.3.5-Trinitrobenzol*.

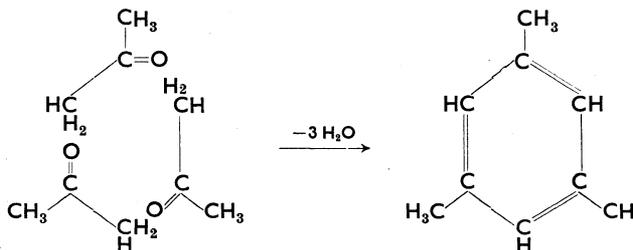
Rauchende Schwefelsäure liefert mit Benzol erst *Benzolsulfonsäure*, dann *Benzol-m-disulfonsäure* neben wenig *Benzol-p-disulfonsäure*. Als Nebenprodukt kann auch *Diphenylsulfon* beobachtet werden. Sehr energische Einwirkung von Schwefelsäure in Gegenwart von Phosphor-pentoxyd oder $K_2S_2O_7$ ergibt *1.3.5-Benzoltrisulfonsäure*.

In Gegenwart von wasserfreiem *Aluminiumchlorid* können mit Alkylchloriden in Benzol nach und nach bis zu sechs Alkylgruppen eintreten. Mit *Säurechloriden* kann dagegen nur ein Säurerest eingeführt werden, so entsteht z. B. aus Benzoylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid nach FRIEDEL und CRAFTS *Benzophenon*¹. Wird jedoch durch die Anwesenheit von Methylgruppen der Benzolring etwas reaktionsfähiger, so können auch mehrere *Benzoylgruppen* eingeführt werden. Aus *m*-Xylol wird so *Dibenzoyl-m-xylol* erhalten².

Homologe. Die *Methylhomologen* des Benzols werden zumeist aus Steinkohlenteer erhalten. Durch Destillation wird das bei 111° siedende *Toluol* gewonnen. Wie das Benzol vom Thiophen, so wird auch das Toluol von geringen Mengen *Thiotolen* begleitet, das in derselben Weise abgeschieden werden kann.

Die Siedepunkte der drei Xylole (*o*-Xylol 142°, *m*-Xylol 139°, *p*-Xylol 138°) liegen so nahe beieinander, daß eine Trennung durch Destillation nicht möglich ist. Diese liefert nur ein Gemisch, das als *Rohxylol* bezeichnet wird. Die Trennung der drei Xylole wird über ihre *Sulfonsäuren* bewirkt. Beim Behandeln mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur wird *p*-Xylol nicht angegriffen, während *o*- und *m*-Xylol als Sulfonsäuren in Lösung gehen. Die beiden Säuren lassen sich durch fraktionierte Krystallisation trennen und können dann wieder in die Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. Dieser Prozeß wird heute bereits im technischen Maßstabe durchgeführt, so daß die reinen Xylole im Handel erhältlich sind.

Auch die drei *Trimethylbenzole* lassen sich aus der bei 160—170° siedenden Fraktion des Teeröls, des *Steinkohlenteercumols*, über die Sulfonsäuren rein erhalten. Das beste Verfahren zur Darstellung von Mesitylen, 1.3.5-Trimethylbenzol, ist die von KANE 1838 entdeckte dreifache Kondensation von *Aceton*:



¹ FRIEDEL u. CRAFTS: A. Ch. (6) 1, 510 (1884).

² CLAR u. JOHN: B. 62, 3021 (1929).

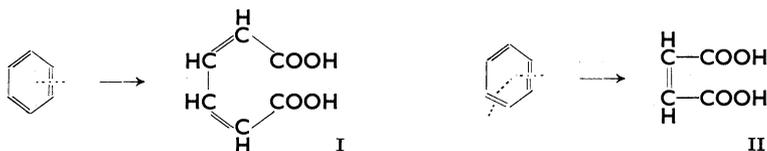
Die *Tetramethylbenzole*, *Pentamethylbenzol* und *Hexamethylbenzol* werden durch Methylierung nach FRIEDEL und CRAFTS oder aus Brommethylbenzolen, Methyljodid und Natrium nach FITTIG dargestellt. Die letztere Methode gestattet auch die Einführung längerer Seitenketten.

Mehrere Phenylreste lassen sich durch Pyrokondensation in den verschiedensten Ausführungsformen verknüpfen. *Diphenyl* wird daher auch im Steinkohlenteer angetroffen. Es entsteht ferner bei zahlreichen Reaktionen als Nebenprodukt, z. B. bei GRIGNARDSchen *Synthesen* mit Brombenzol. Auch mit Hilfe der FITTIGSchen *Kondensation* können Phenylreste verknüpft werden. Ein sehr gutes Verfahren ist ferner das von ULLMANN¹ ausgearbeitete. Es besteht darin, daß man *Jodbenzole* mit *Kupferpulver* erhitzt. *Diphenyl* kann so in 82proz. Ausbeute erhalten werden.

Eine interessante Gesetzmäßigkeit konnten A. E. GILLAM und D. H. HEY² in den *Absorptionsspektren* der *Polyphenyle* feststellen. Werden mehrere Phenylreste in *p*-Stellung verknüpft, so wird das Maximum der Absorption nach Rot verschoben, außerdem wird es intensiver. Bei der Verknüpfung mehrerer Phenylreste in *m*-Stellung wird die Absorption nur intensiver, eine Verschiebung findet selbst bei Vereinigung von 16 Phenylresten nicht statt. In ersterem Falle ist daher Konjugation zwischen den Benzolkernen anzunehmen, in letzterem Falle wirken sie nur für sich allein und verstärken daher die Intensität wie bei einer Konzentrationserhöhung.

Wird im Diphenyl in *o,o'*-Stellung eine Methylengruppe eingeführt, so erhält man Fluoren. Die Kohlenwasserstoffe vom Fluoren-Typus verhalten sich wie *Alkyl-Aryl-Benzole*; sie sind nicht als kondensierte Ring-systeme, sondern als Benzolderivate aufzufassen.

Oxydation. Der Benzolkern wird von Oxydationsmitteln ziemlich schwer angegriffen. Tritt aber die Oxydation einmal ein, so führt sie in den meisten Fällen zur Zerstörung des Ringes. Theoretisch interessant ist der biologische Abbau im Organismus des Kaninchens oder Hundes, der *Muconsäure* I liefert:

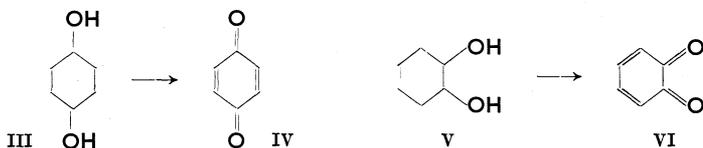


Molekularer Sauerstoff gibt mit Benzol unter der katalytischen Wirkung von Vanadiumsalz *Maleinsäure* II. Saure Permanganatlösung gibt ebenfalls *Maleinsäure*. Mit Wasserstoffsperoxyd und Ferrosulfat entstehen *Phenol*, *Brenzkatechin* und *Hydrochinon*. Durch eine Persulfat-Silbersalz-Mischung kann Benzol zu *Chinon* oxydiert werden, welches auch bei der elektrolytischen Oxydation beobachtet werden

¹ ULLMANN: A. **332**, 38 (1904).

² GILLAM, A. E., u. D. H. HEY: Soc. **1939**, 1170.

kann. Von den zahlreichen Versuchen zur Oxydation des Benzols hat sich keiner zu einem Verfahren zur technischen Darstellung von *o*- oder *p*-Chinon ausbilden lassen. *p*-Chinon IV wird am besten aus *Anilin* oder *Hydrochinon* III durch Oxydation mit Chromsäure dargestellt.



Das empfindliche *o*-Chinon VI wird nach WILLSTÄTTER und PFANNENSTIEL¹ aus *Brenzkatechin* V und *Silberoxyd* in trockenem Äther erhalten. Das aus Hexaoxy-benzol durch Oxydation darstellbare *Trichinoyl* ist nur als Oktahydrat bekannt².

Biochemisches Verhalten von Benzol und seinen Homologen. Vergiftungen mit Benzol und seinen Homologen werden in Kokereien, Gasanstalten, Teerdestillationen beobachtet, ferner in Betrieben, die mit Benzol als Lösungsmittel zu tun haben. Die Aufnahme erfolgt fast nur durch die Atmung. Durch die Haut geht sie nur sehr langsam vor sich. Die Ausscheidung geschieht ebenfalls zum größten Teil durch die Atmung, und nur zu einem kleinen Teil durch Abbau, wobei *Phenol* entsteht. Die akute Vergiftung äußert sich zunächst in einer Reizung der oberen Luftwege, Euphorie, unbegründeter Heiterkeit, Gesichtsrötung, dann Bewußtlosigkeit mit Krämpfen, Pupillenerweiterung und Atemlähmung. Die Giftigkeit von unreinem Benzol ist wegen seines Gehaltes an schwefelhaltigen Verbindungen noch größer. Die Erholung erfolgt rasch und folgenlos.

Bei der *chronischen Vergiftung* können verschiedene Symptome beobachtet werden. Benzol verursacht bei längerer Einwirkung schwere Blutschäden: Aplastische Anämie und sogar Benzolleukämie. Ferner treten Schädigungen des Rückenmarks, Schleimhautblutungen, Magenstörungen und nervöse Schäden und Beschwerden ein. Die letzteren werden stärker bei Vergiftungen mit *Toluol* oder *Xylol*, während die Blutschäden hier nicht zu beobachten sind. Bei den Chlorbenzolen nimmt die nervenschädigende Wirkung vom Benzol zum *Chlorbenzol*, *p*-*Dichlor*-, *o*-*Dichlorbenzol* zu und mit dem Übergang zu *Tri*- und *Tetrachlorbenzolen* ab.

Die Empfindlichkeit gegen Benzol ist individuell sehr verschieden. Besonders gefährdet sind schwangere Frauen und anämische Personen. Chronische Benzolvergiftung führt zur Überempfindlichkeit gegenüber Alkohol.

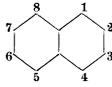
Auf niedere Organismen wirkt Benzol abtötend.

¹ WILLSTÄTTER u. PFANNENSTIEL: B. 37, 4744 (1904).

² NIETZKI: B. 18, 504 (1885); F. BERGEL: B. 62, 490 (1929).

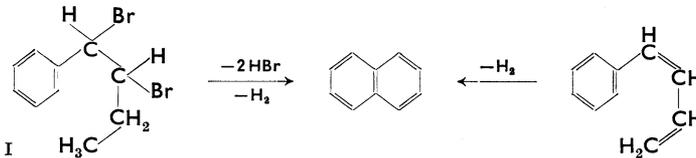
II. Kohlenwasserstoffe, die höchstens zwei linear kondensierte Benzolringe enthalten.

1. Naphthalin.



Gleichzeitig mit Benzol entsteht auch Naphthalin bei den meisten *Pyrokondensationen*. Es ist deshalb auch reichlich im *Steinkohlenteer* enthalten, der das wichtigste Ausgangsmaterial zu seiner Darstellung bildet. Das *Naphthalinöl*, eine Teerfraktion, die bei 195—230° siedet, wird abgekühlt und das rohe Naphthalin zur Krystallisation gebracht. Durch Zentrifugieren oder Abpressen wird von öligen Verunreinigungen abgetrennt und das Naphthalin destilliert. Im geschmolzenen Zustand wird es dann nacheinander mit kleinen Mengen starker Schwefelsäure und Natronlauge behandelt und schließlich durch Destillation und Sublimation weiter gereinigt.

Von den zahlreichen Darstellungsweisen des Naphthalins seien hier nur zwei erwähnt, die für seine Struktur beweisend sind. So entsteht es aus [α · β -Dibrom-butyl]-benzol I beim Erhitzen mit Kalk¹ und aus *Phenylbutadien* II beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr².



Die letztere Bildungsweise könnte man heute als eine *Diensynthese* auffassen, bei der unter Beteiligung einer Ringdoppelbindung zuerst ein *Dihydro-naphthalin* entsteht, das durch die hohe Temperatur dehydriert wird.

Eigenschaften. Naphthalin bildet farblose Tafeln, die bei 80° schmelzen. Bei 218° siedet es unzersetzt. Es hat eine Dichte von $D_{15} = 1,1517$. Sein *Absorptionsspektrum* s. Abb. 22. In Wasser löst sich Naphthalin nur spurenweise, hingegen ist es in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Im geschmolzenen Zustande ist es selbst ein sehr gutes Lösungsmittel für viele sehr schwer lösliche organische Stoffe.

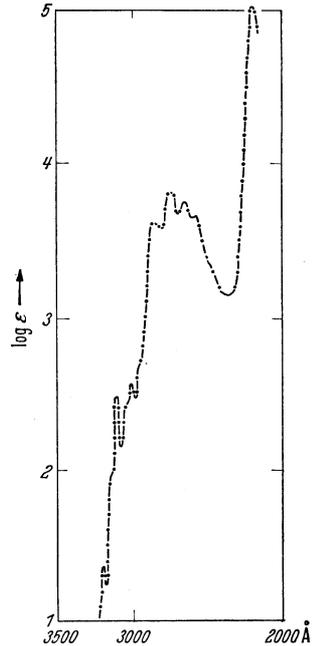


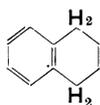
Abb. 22. Absorptionsspektrum des *Naphthalins* in Alkohol nach E. CLAR u. L. LOMBARDI: B. 65, 1412 (1932). Lage der Banden in Å: 3190, 3110, 3010; 2850, 2750, 2660, 2570. Die Bande bei 2210 Å wurde wiedergegeben nach W. V. MAYNEORD u. E. M. ROE: Proc. Roy. Soc. London (A) 152, 308 (1935).

¹ RADZISZEWSKI: B. 9, 261 (1876).

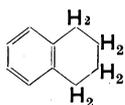
² LIEBERMANN u. RIIBER: B. 35, 2697 (1902).

Mit *Dinitrobenzol*, *Trinitrobenzol*, *Pikrinsäure* und anderen *Nitroverbindungen* bildet es *Molekülverbindungen*. Auch mit *Antimontrichlorid*, *Antimontribromid*, *Arsentribromid* und *Aluminiumchlorid* entstehen *Molekülverbindungen*.

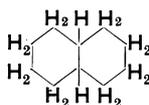
Additionsreaktionen. Mit Natrium in siedendem absoluten Alkohol gibt Naphthalin *1.4-Dihydronaphthalin* I, während in siedendem Amylalkohol *1.2.3.4-Tetrahydronaphthalin* II entsteht¹. Letzteres bildet sich auch mit Wasserstoff und reduziertem Nickel bei 200°. Unter energischeren Bindungen oder mit Platinschwarz entsteht *Dekahydronaphthalin* (Dekalin) III².



I

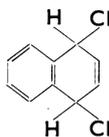


II

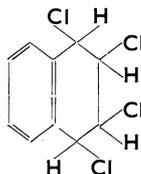


III

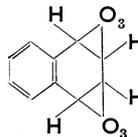
Als primäre Einwirkungsprodukte von Chlor auf Naphthalin entstehen zunächst ein *Dichlorid* (vermutlich III) und ein *Tetrachlorid* IV³. Unterchlorige Säure liefert *Dichlordioxy-tetrahydronaphthalin*⁴. Ozon gibt ein *Diozonid* V⁵. Na oder Li werden in 1.4-Stellung addiert⁶.



III

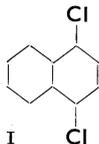


IV

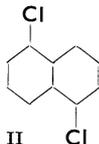


V

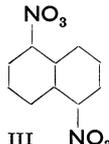
Substitutionsreaktionen. In Gegenwart von Katalysatoren, wie z. B. Eisenchlorid, entstehen schon in der Kälte mit Chlor *1-*, *1.4-* und *1.5-Dichlornaphthalin* (I und II)⁷. Mit Brom bilden sich *1-*, *1.4-* und *1.5-Dibromnaphthalin*⁸. 1-Jodnaphthalin kann mit Jod und Salpetersäure erhalten werden⁹.



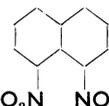
I



II



III



IV

¹ BAMBERGER u. LODTER: B. **20**, 3075 (1887); BAMBERGER u. KITSCHOLT: B. **23**, 1561 (1890).

² LEROUX: C. r. **139**, 673 (1904); WILLSTÄTTER u. HATT: B. **45**, 1474 (1912).

³ LEEDS u. EVERHART: Am. Soc. **2**, 208 (1880); FISCHER, E.: B. **11**, 735, 1411 (1878).

⁴ NEUHOFF: A. **136**, 342 (1865).

⁵ HARRIES u. WEISS: A. **343**, 372 (1905).

⁶ E. I. du Pont de Nemours & Co.: A. P. 2182242 (1938); SCHLENK u. O. BLUM (EUGEN MÜLLER): A. **463**, 98 (1928).

⁷ Bad. DRP. 234912 (1911).

⁸ GUARESCHI: A. **222**, 265 (1884).

⁹ DATTA u. CHATTERJEE: Am. Soc. **39**, 435 (1918).

Mit kalter Salpetersäure bildet Naphthalin 1-Nitronaphthalin, in der Hitze und unter Zusatz von Schwefelsäure ein Gemisch von 1.5- und 1.8-Dinitronaphthalin¹ III und IV.

Mit konzentrierter Schwefelsäure liefert Naphthalin bei niedriger Temperatur vorwiegend die 1-Sulfonsäure, bei höherer überwiegend die 2-Sulfonsäure. Mit rauchender Schwefelsäure entstehen je nach den Bedingungen 1.5-, 2.6-, 2.7-, 1.6-Disulfonsäuren neben Trisulfonsäuren².

Der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion ist Naphthalin sehr leicht zugänglich. Mit Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid gibt es 1'-Naphthoyl-2-benzoesäure neben weniger 2'-Naphthoyl-2-benzoesäure³. Bernsteinsäure-anhydrid liefert analog 1- und 2-Naphthoyl-propionsäure⁴. Mit Acetylchlorid entstehen 1- und 2-Acethyl-naphthalin⁵. Mit Benzoylchlorid läßt sich der Benzoylrest sogar zweimal einführen, wobei 1.5- und 1.8-Dibenzoylnaphthalin neben β -Isomeren entstehen⁶.

Homologe. Sehr viele Methyl- und Dimethylnaphthaline werden seit einiger Zeit im technischen Maßstabe aus Steinkohlenteer dargestellt, so daß die Synthese auf diesem Gebiet sehr an Bedeutung verloren hat:

1-Methylnaphthalin	F: -22°	SCHULZE: B. 17, 844 (1884).
	Kp: 240—243°	
2-Methylnaphthalin	F: 32—33°	SCHULZE: B. 17, 844 (1884).
	Kp: 241—242°	
1.2-Dimethylnaphthalin	Kp: 265—266°	KRUBER u. SCHADE, B. 68, 11 (1935).
1.4-Dimethylnaphthalin	Kp: 262—264°	CANNIZZARO u. CARNELUTTI, Gazz. chim. ital. 12, 414 (1882).
1.5-Dimethylnaphthalin	F: 82°	KRUBER u. MARX: B. 72, 1970 (1939).
	Kp: 265°	
1.6-Dimethylnaphthalin	Kp: 262—263°	WEISSGERBER u. KRUBER, B. 52, 349 (1919).
1.7-Dimethylnaphthalin	Kp: 261—262°	KRUBER u. SCHADE: B. 69, 1722 (1936).
2.3-Dimethylnaphthalin	F: 104°	KRUBER: B. 62, 3044 (1929).
	Kp: 265—266°	
2.6-Dimethylnaphthalin	F: 110°	WEISSGERBER u. KRUBER: B. 52, 348 (1919).
	Kp: 261°	
2.7-Dimethylnaphthalin	F: 97°	WEISSGERBER u. KRUBER: B. 52, 348 (1919).
	Kp: 262°	
1.3.7-Trimethylnaphthalin	F: 13°	KRUBER: B. 72, 1972 (1939).
	Kp: 280°	
2.3.6-Trimethylnaphthalin	F: 102°	KRUBER: B. 72, 1972 (1939).
	Kp: 286°	
2.3.5-Trimethylnaphthalin	F: 25,3°	KRUBER: B. 73, 1174 (1940).
	Kp: 285°	

¹ GASSMANN: B. 29, 1244, 1522 (1896).

² MERZ u. EBERT: B. 9, 592 (1876); ARMSTRONG: B. 15, 205 (1882); ERDMANN: B. 32, 3187 (1899).

³ HELLER u. SCHÜLKE: B. 41, 3629 (1908); BARNETT, Soc. 1935, 1031.

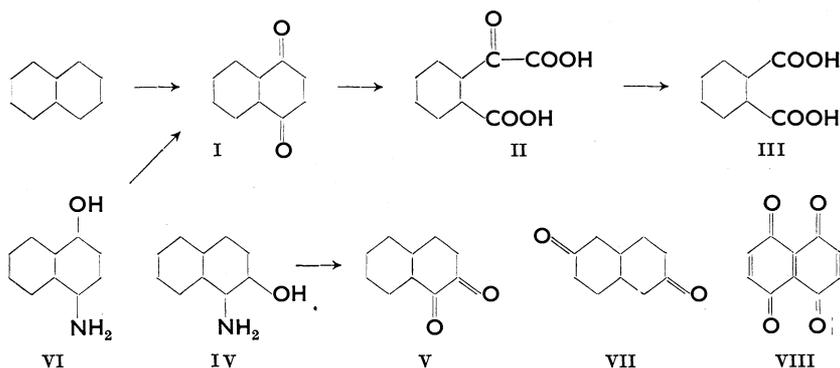
⁴ BORSCHÉ u. SAUERNHEIMER: B. 47, 1645 (1914); HAWORTH: Soc. 1932, 1125.

⁵ PAMPEL u. SCHMIDT: B. 19, 2898 (1886); MÜLLER u. v. PECHMANN: B. 22, 2561 (1889).

⁶ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 279506; E. P. 291347; C. 1929 I. 2237.

Von diesen homologen Naphthalinen ist nur das 1.4-Dimethylnaphthalin nicht aus Steinkohlenteer dargestellt worden. Zu erwähnen sind hier noch Acenaphthen F: 96,2° und Acenaphthylen, F: 92—93°.

Oxydation. 1.4-Naphthochinon I läßt sich durch direkte Oxydation von Naphthalin in Eisessig mit Chromsäure gewinnen¹. Die Oxydation mit alkalischem Permanganat führt zur *Phthalonsäure* II und weiter zur *Phthalsäure* III². Besser gelingt die Darstellung der *Phthalsäure* aus Naphthalin mit Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilbersalzen oder mit Luftsauerstoff bei höherer Temperatur am *Vanadin* oder



*Molybdänkontakt*³. 1.2-Naphthochinon V kann nicht durch direkte Oxydation aus Naphthalin dargestellt werden. Man gewinnt es aus 1-Amino-2-oxynaphthalin IV mit Schwefelsäure und Bichromat⁴. Auf ähnliche Weise läßt sich auch 1.4-Naphthochinon aus 1-Amino-4-oxynaphthalin VI darstellen⁴. 2.6-Naphthochinon VII wird aus 2.6-Dioxynaphthalin erhalten⁵. Naphtho-1.4, 5.8-dichinon kann aus Naphthazarin mit Bleitetraacetat gewonnen werden⁶.

Über die **biochemische Wirkung** des Naphthalins ist nicht viel zu bemerken. Wegen seiner geringen Dampfspannung sind Vergiftungen durch Einatmung wohl nicht möglich. Innerlich ist es als *Antiparasiticum* angewandt worden. Es hat sich aber wegen Nebenwirkungen, z. B. Nierenreizung, nicht einzuführen vermocht. Die Ausscheidung erfolgt zum größten Teil als 2-Naphtholglykuronsäure und zum kleineren Teil als Ätherschwefelsäure⁷.

Naphthalin wird auch als ein bekanntes *Antiparasiticum* gegen Motten und andere Insekten verwendet.

¹ GROVES: A. **167**, 357 (1873).

² GRAEBE u. TRÜMPY: B. **31**, 369 (1898).

³ Bad. DRP. 91202 (1896); WOHL: DRP. 379822 (1916); GIBBS: A. P. 1285117 (1917).

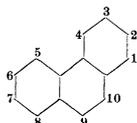
⁴ GRANDMOUGIN u. MICHEL: B. **25**, 977 (1892).

⁵ WILLSTÄTTER u. PARNAS: B. **40**, 1406, 3971 (1907).

⁶ ZAHN u. OCHWAT: A. **462**, 72 (1928).

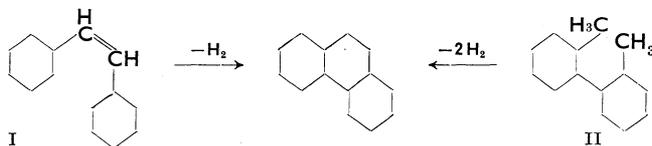
⁷ EDLESSEN: Arch. f. exper. Path. **52**, 429.

2. Phenanthren.



Phenanthren wurde fast gleichzeitig von E. OSTERMAYER und R. FITTIG¹ und C. GLASER² im *Steinkohlenteer* entdeckt. Der *Steinkohlenteer* ist auch heute noch das wichtigste Ausgangsmaterial zur Darstellung von Phenanthren. Man krystallisiert Rohanthracen (s. S. 122) aus Solventnaphtha um, wobei das Phenanthren gelöst bleibt, das man durch Abdampfen der Mutterlauge gewinnt. Zur Entfernung kleiner Mengen Carbazol wird es mit Kaliumhydroxyd verschmolzen. Nach mehrfachem Umkrystallisieren enthält es immer noch kleine Mengen *Anthracen*, die am besten durch Kochen mit überschüssigem *Maleinsäure-anhydrid* in Xylol entfernt werden³. Das Additionsprodukt von Anthracen und Maleinsäure-anhydrid wird mit verdünnter Natronlauge herausgelöst. Diese Operation ist unbedingt notwendig, wenn *spektral-reines Phenanthren* erhalten werden soll. Auch schmelzpunktrees Phenanthren aus Teer zeigt im Spektrum die Anwesenheit von kleinen Mengen *Anthracen*³. Eine weitere Reinigung kann auch über das *Pikrat* erfolgen.

Es wurden zahlreiche Synthesen des Phenanthrens durchgeführt, auch bei vielen *Pyrokondensationen* wurde es beobachtet. So entsteht es nach C. GRAEBE⁴ beim Leiten von *Toluol*, *Dibenzil*, *9-Methyl-fluoren* oder *Stilben* I durch ein glühendes Rohr, *o,o'*-*Ditolyl* II gibt am glühenden Platindraht ebenfalls Phenanthren⁵. Es entsteht auch bei der Zinkstaubdestillation von *Morphin*, *Morphenol* und anderen Naturprodukten⁶.



Cumaron und *Benzol* bilden beim Leiten durch ein glühendes Rohr Phenanthren⁷. Bei niedriger Temperatur wird die Phenanthrensynthese von PSCHORR durchgeführt⁸ und ist daher für den Strukturbeweis besonders wertvoll. Sie geht aus vom Kondensationsprodukt aus *o-Nitrobenzaldehyd* und *Phenyllessigsäure* III. Die *Nitrogruppe* in III wird zur *Aminogruppe* reduziert, diese diazotiert und der Ring mit Kupfer-

¹ OSTERMAYER, E., u. R. FITTIG: B. **5**, 933 (1872).

² GLASER, C.: B. **5**, 982 (1872).

³ CLAR, E.: B. **65**, 852, Fußnote 11 (1932).

⁴ GRAEBE, C.: B. **7**, 48 (1874); B. **37**, 4145 (1904); A. **167**, 161 (1879).

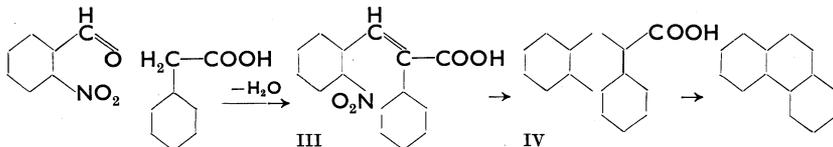
⁵ MEYER, H., u. HOFMANN: Mh. Chem. **37**, 712 (1916).

⁶ VONGERICHTEN: B. **31**, 3202 (1898); B. **34**, 767, 1162 (1901).

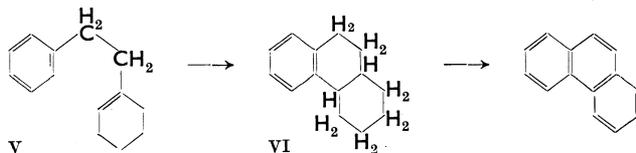
⁷ KRAEMER u. SPILKER: B. **23**, 85 (1890).

⁸ PSCHORR: B. **29**, 500 (1896).

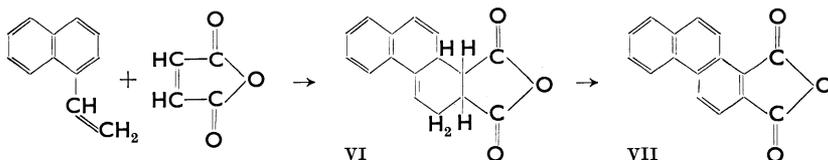
pulver zur *Phenanthren-9-carbonsäure* IV geschlossen. Bei der Destillation gibt diese Phenanthren.



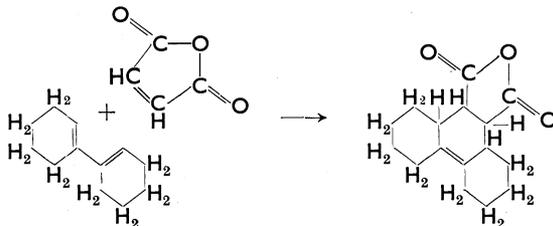
Eine andere wichtige Phenanthrensynthese wurde von J. W. COOK und C. L. HEWETT¹ aufgefunden. Sie fanden, daß Verbindungen vom Typus V leicht zum Ringschluß zu *Oktahydro-phenanthren* VI zu bringen sind, das zu Phenanthren dehydriert werden kann.



Da sich in beiden Ringen von V die verschiedensten Substituenten befinden können, ist die Methode auch in vielen anderen Fällen anwendbar. Eine andere von A. COHEN² angegebene Methode ist eine *Diensynthese* mit *1-Vinyl-naphthalin* und *Maleinsäure-anhydrid*. Die *Tetrahydro-phenanthren-1.2-dicarbonsäure* VI kann zu VII dehydriert werden.



Interessant ist auch eine andere Diensynthese mit *Oktahydrodiphenyl* und *Maleinsäure-anhydrid* nach E. DE BARRY BARNETT und C. A. LAWRENCE³:



Eine Synthese des Phenanthrens aus *o*-Phenyl-benzoesäure ist von SCHÖNBERG und WARREN beschrieben worden⁴.

¹ COOK, J. W., u. C. L. HEWETT: Soc. **1933**, 1098; Vgl. BARDHAN u. SENGUPTA: Soc. **1932**, 2520.

² COHEN, A.: Nature (London) **136**, 869 (1935); A. COHEN u. F. L. WARREN: Soc. **1937**, 1315.

³ BARNETT, E. DE BARRY, u. C. A. LAWRENCE: Soc. **1935**, 1104.

⁴ SCHÖNBERG u. WARREN: Chem. and Ind. **58**, 199 (1939).

Alle diese Synthesen haben natürlich nur Bedeutung zur Darstellung von Phenanthrenderivaten, da Phenanthren selbst am besten aus Steinkohlenteer dargestellt wird.

Eigenschaften. *Phenanthren* kristallisiert in farblosen Tafeln, die bei 100° schmelzen und 340° sieden. $D_{25} = 1,179$. Es ist unlöslich in Wasser und gut löslich in organischen Lösungsmitteln, insbesondere in aromatischen Kohlenwasserstoffen. Seine Lösungen zeigen eine schwach-blaue Fluorescenz. Es gibt Molekülverbindungen mit *Pikrinsäure*, *Pikrylchlorid*, *Dinitrobenzol* und ähnlichen Nitroverbindungen. *Absorptionsspektrum* s. Abb. 23.

Additionsreaktionen. Mit Natrium und Amylalkohol bildet Phenanthren *1.2.3.4-Tetrahydro-phenanthren* II¹. *9.10-Dihydro-phenanthren* I wird, wie SCHROETER, MÜLLER und HUANG² nachwies, dabei auch gebildet. Es entsteht neben *Tetrahydro-phenanthren* II durch katalytische Hydrierung. Letzteres bildet als Naphthalinderivat ein beständiges Pikrat und kann so abgetrennt werden². *Dihydrophenanthren* I wird nach BURGER und MOSETTIG³ auch mit einem gemischten Katalysator von Kupfer-, Chrom- und Bariumoxyd erhalten. Die weitere Reduktion führt dann zum *1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydrophenanthren* III, das sich wie ein Benzolderivat verhält⁴. Das Endprodukt der Hydrierung ist *Perhydro-phenanthren*. II, III und Perhydro-phenanthren können auch mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor erhalten werden¹. Li, Na und K werden in 9.10-Stellung addiert⁵.

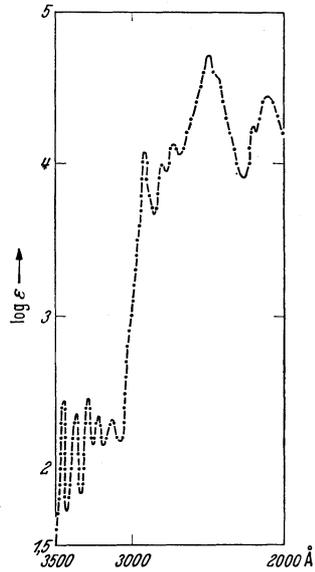
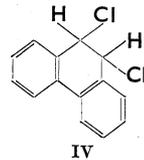
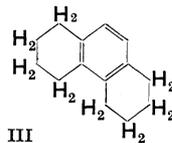
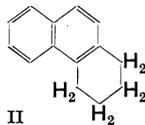
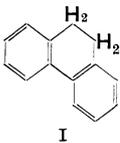


Abb. 23. Absorptionsspektrum des *Phenanthrens* in Alkohol nach E. CLAR u. L. LOMBARDI: B. 65, 1412 (1932). Lage der Banden in Å: 3450, 3370, 3295, 3225, 3140; 2930, 2820; 2850; 2507; 2190, 2100. Die beiden letzten Banden entnommen von W. V. MAYNEORD u. E. M. ROE: Proc. Roy. Soc. London (A) 152, 317 (1935).



In Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlormethan gelöst, gibt Phenanthren mit Chlor *Phenanthren-9.10-dichlorid* IV, mit Brom das entsprechende *Dibromid*⁶. Beide verlieren beim Erwärmen Halogenwasser-

¹ GRAEBE: A. 167, 154 (1873); BAMBERGER u. LODTER: B. 20, 3076 (1887); J. SCHMIDT u. MEZGER: B. 40, 4242 (1907).

² SCHROETER, MÜLLER u. HUANG: B. 62, 645 (1929).

³ BURGER u. MOSETTIG: Am. Soc. 57, 2731 (1935).

⁴ KAMP, J. VAN DE, u. E. MOSETTIG: Am. Soc. 57, 1107 (1935).

⁵ JEANES, A., u. R. ADAMS: Am. Soc. 59, 2608 (1937).

⁶ SANDQUIST: A. 417, 30 (1918); FITTIG u. OSTERMAYER: A. 166, 363 (1873).

stoff und bilden Monohalogenphenanthrene. Mit Ozon bildet Phenanthren ein *Diozonid*¹. Maleinsäureanhydrid wird nicht addiert².

Substitutionsreaktionen. *9-Chlor-* bzw. *9-Brom-phenanthren* werden aus den Dihalogeniden dargestellt. Mit Chlor in Eisessig wird *Dichlorphenanthren-tetrachlorid* neben *Mono-* und *Dichlorphenanthren* erhalten³. In Chloroformlösung mit Chlor und rotem Phosphor wird *9.10-Dichlorphenanthren* gebildet. Energische Einwirkung von Brom liefert *Tri-, Tetra-, Hexa-* und *Hepta-brom-phenanthren*^{3,4}.

Mit Salpetersäure in einer Mischung von Essigsäure-anhydrid und Eisessig nitriert gibt Phenanthren 60% *9-Nitro-phenanthren*, 20% *2-Nitro-phenanthren*, 20% *4-Nitrophenanthren* und 2% *3-Nitrophenanthren*⁵.

Die Sulfurierung des Phenanthrens ist von L. F. FIESER⁶ nochmals genau studiert worden. Sie liefert je nach der Temperatur wechselnde Mengen 2-, 3- und 9-*Sulfonsäure* neben wenig 1-*Sulfonsäure*. *Disulfonsäuren* wurden aus der 2- und 3-*Sulfonsäure* erhalten. Die zweite Sulfo-Gruppe tritt in 6-, 7- oder 8-Stellung ein. Aus den *Sulfonsäuren* lassen sich die entsprechenden *Oxyphenanthrene* darstellen. Bemerkenswert ist die Bildung des 9-*Oxy-phenanthrens* aus einer Verbindung, die sich bei der Einwirkung von Brom auf in Methylalkohol gelöstes Phenanthren bildet⁷.

Bei der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion bilden sich mit Säurechloriden oder Anhydriden mehrere Produkte nebeneinander, deren Trennung nicht immer leicht ist⁸. W. E. BACHMANN⁹ konnte aus Phenanthren, Aluminiumchlorid und Benzoylchlorid in Nitrobenzol 1-, 2- und 3-*Benzoyl-phenanthren* erhalten. In derselben Weise lassen sich auch Gemische von *Toluyl-* oder *Methylnaphthoyl-phenanthren* darstellen⁹. Mit Acetylchlorid entstehen 2- und 3-*Acetyl-phenanthren*¹⁰. Mit Phthalanhydrid bildet sich ein Gemisch von *Ketonsäuren*, unter denen das 9-Derivat zu überwiegen scheint⁸.

Homologe. Aus Steinkohlenteer sind 1-, 3- und 9-*Methyl-phenanthren* und 4.5-Methylen-phenanthren dargestellt worden¹¹. Zahlreiche *Mono-methyl-, Dimethyl-* und *Trimethyl-phenanthrene* stellten HAWORTH und Mitarbeiter¹² dar. Unter den Homologen ist besonders das lange bekannte *Reten I* zu erwähnen. Die Konstitution eines 1-*Methyl-7-isopropyl-phenanthrens I* für diesen Kohlenwasserstoff wurde durch die Synthese von HAWORTH sichergestellt. Ein anderer wichtiger Abkömmling des Phenanthrens ist das *Cyclopenteno-phenanthren II*, das

¹ HARRIS u. WEISZ: A. **343**, 373 (1905).

² CLAR, E., u. L. LOMBARDI: B. **65**, 1415 (1932).

³ ZETTER: B. **11**, 165 (1878).

⁴ SCHMIDT u. LADNER: B. **37**, 4403 (1904).

⁵ SCHMIDT, J., u. HEINLE: B. **44**, 1494 (1911).

⁶ FIESER, L. F.: Am. Soc. **51**, 2460, 2471 (1929).

⁷ FIESER, L. F.: Am. Soc. **58**, 2163 (1936).

⁸ CLAR, E.: B. **62**, 354, 1574 (1929).

⁹ BACHMANN, W. E.: Am. Soc. **57**, 555, 1130 (1935).

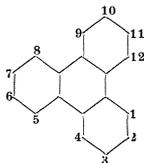
¹⁰ MOSETTIG, E., u. J. VAN DE KAMP: Am. Soc. **52**, 3704 (1930); **55**, 3442 (1933).

¹¹ KRUBER u. MARX: B. **71**, 2478 (1938).

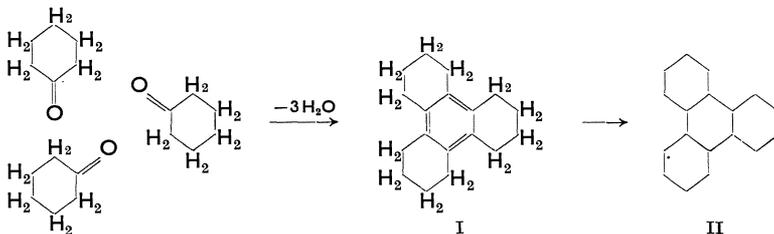
¹² HAWORTH u. Mitarbeiter: Soc. **1932**, 1125, 1784, 2248, 2720.

3. Triphenylen.

9. 10-Benzphenanthren, 1, 2, 3, 4-Dibenz-naphthalin.

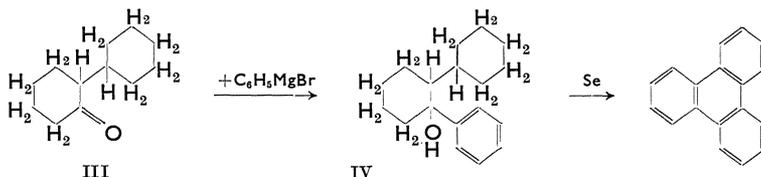


Triphenylen wurde zuerst von H. SCHMIDT und G. SCHULTZ¹ neben anderen Produkten beim Leiten von Benzoldampf durch ein glühendes Rohr erhalten. Die bequemste Synthese, die zugleich den Strukturbeleg liefert, ist von C. MANNICH² durchgeführt worden. Mit methylalkoholischer Schwefelsäure kondensiert sich *Cyclohexanon* zu *Dodekahydro-triphenylen* I, das beim Überleiten seiner Dämpfe im CO₂-Strom über auf 450–500° erhitztes, frisch reduziertes Kupfer *Triphenylen* II gibt.



Die Dehydrierung kann auch mit Selen bewirkt werden³. Die Kondensation des Cyclohexanons ist ferner katalytisch unter Druck mit 32proz. Ausbeute durchgeführt worden. Als Katalysatoren dienen Mischungen der Oxyde von Aluminium, Thorium und Cer⁴.

Neuerdings ist Triphenylen auch aus *Steinkohlenteer* gewonnen worden. Zur Darstellung dient Rohchrysen, das mit wenig Benzol behandelt wird, wobei Triphenylen in Lösung geht⁵. Triphenylen entsteht ferner bei der elektrolytischen Oxydation von *Cyclohexanon*⁶ und bei der Einwirkung von Natrium auf *Chlorbenzol*⁷. Vom *Cyclohexyl-*



¹ SCHMIDT, H., u. G. SCHULTZ: A. **203**, 135 (1880).

² MANNICH, C.: B. **40**, 163 (1907).

³ DIELS, O., u. A. KARSTENS: B. **60**, 2323 (1927).

⁴ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 440285 (1934); F. P. 790565 (1935); C. **1936 I**, 4214.

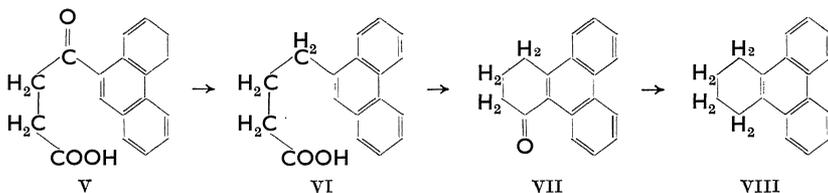
⁵ KAFFER, H.: B. **68**, 1812 (1935).

⁶ PIRONE, FR.: Gazz. chim. ital. **66**, 244 (1936).

⁷ BACHMANN, W. E., u. H. T. CLARKE: Am. Soc. **49**, 2089 (1927).

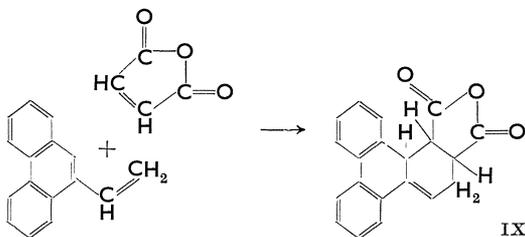
cyclohexanon III ausgehend, erhielten C. D. NENITZESCU und D. CURCĂNEANU¹ mit *Phenylmagnesiumbromid* zunächst IV, das bei der Dehydrierung mit Selen glatt in Triphenylen überging.

Eine andere Synthese von E. BERGMANN und O. BLUM-BERGMANN² beginnt mit der Einwirkung von *9-Phenanthryl-magnesiumbromid* auf *Bernsteinsäure-anhydrid*, wobei V entsteht. V wird zu VI reduziert, sodann mit Phosphorsäure-anhydrid der Ring zu VII geschlossen, dieses zu VIII reduziert und zu Triphenylen dehydriert.



Ein Tetrahydroderivat von VIII kann aus *1.2.3.4-Tetrahydrophenanthren*, *Bernsteinsäure-anhydrid* und Aluminiumchlorid gewonnen werden. Der weitere Verlauf der Synthese erfolgt dann ähnlich wie oben. Auch ein *1-Methyl-triphenylen* ist auf ähnliche Weise gewonnen worden³.

9-Vinylphenanthren reagiert mit *Maleinsäureanhydrid* unter Bildung von *Tetrahydrotriphenylen-dicarbonsäure-anhydrid* IX³. Durch Veränderung der beiden Komponenten der Diensynthese konnten E. BERGMANN und F. BERGMANN⁴ noch einige andere Derivate des Triphenylens darstellen.



Eigenschaften. Triphenylen bildet aus Alkohol krystallisiert lange farblose, sublimierbare Nadeln, die bei 196,5° (unkorr.) schmelzen und sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig lösen. Die Lösungen zeigen eine *blaue Fluorescenz*. Mit Pikrinsäure

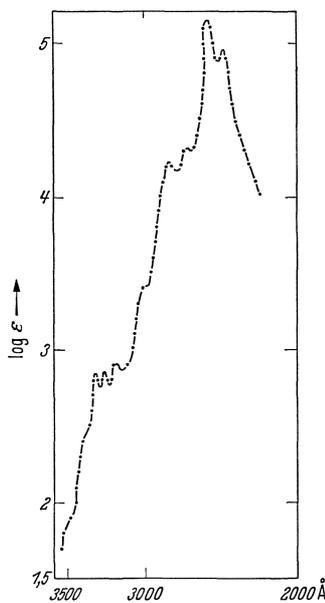


Abb. 24. Absorptionsspektrum des *Triphenylens* in Alkohol nach E. CLAR u. L. LOMBARDI: B. 65, 1414 (1932). Lage der Banden in Å: 3500, 3330, 3270, 3220; 2840, 2730; 2570, 2485.

¹ NENITZESCU, C. D., u. D. CURCĂNEANU: B. 70, 346 (1937).

² BERGMANN, E., u. O. BLUM-BERGMANN: Am. Soc. 59, 1441 (1937).

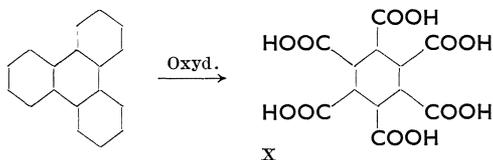
³ BACHMANN u. STRUVE: J. org. Chemistry 4, 472 (1939).

⁴ BERGMANN, E., u. F. BERGMANN: Am. Soc. 59, 1443 (1937); 60, 1805 (1938).

gibt es ein *Pikrat*. Das *Absorptionsspektrum* wurde von E. CLAR und L. LOMBARDI¹ aufgenommen (s. Abb. 24). Mit *Maleinsäure-anhydrid* reagiert Triphenylen nicht¹.

Derivate. *Mono-* und *Dibrom-triphenylen* wurden erhalten durch Bromierung in Schwefelkohlenstoff bzw. Chloroform in Gegenwart von etwas Eisen². Ein *Trimethyl-triphenylen* wurde durch Kondensation von Methyl-cyclohexanon dargestellt². Durch Chlorieren oder Bromieren konnten Halogenderivate daraus erhalten werden². Eine *Triphenylen-carbonsäure* bildet sich bei der Einwirkung von Oxalylehlorid oder Carbaminsäurechlorid auf Triphenylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid^{2,3}. Mit rauchender Salpetersäure entsteht ein *Trinitro-triphenylen*⁴. *Triphenylen-2-sulfonsäure* bildet sich mit Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol⁵.

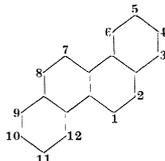
Oxydation. Bei der Oxydation mit Chromsäure gibt Triphenylen ein Chinon⁴. Mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr erhitzt, erfolgt Abbau zu *Mellitsäure X*⁴.



Biochemisches Verhalten. Triphenylen hat keine cancerogene Wirksamkeit⁶.

4. Chrysen.

1.2-Benz-phenanthren, 1.2, 5.6-Dibenz-naphthalin.



Chrysen entsteht bei vielen *Pyrokondensationen*. Es ist deshalb auch in beträchtlichen Mengen im *Steinkohlenteer* enthalten, aus dessen höchstsiedenden Anteilen es durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff gewonnen wird. Dabei werden die Begleitstoffe, in der Hauptsache *Pyren*, gelöst, während das schwerer lösliche *Chrysen* zurückbleibt und aus Xylol umkrystallisiert wird. Das so erhaltene Chrysen enthält noch einen hartnäckig anhaftenden gelben Körper, das sog. *Chrysofen*, der durch Kochen mit Alkohol und etwas Salpetersäure entfernt werden

¹ CLAR, E., u. L. LOMBARDI: B. **65**, 1414 (1932).

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 650058 (1934); C. **1938 I**, 2449.

³ COOK u. HEWETT: Soc. **1933**, 401.

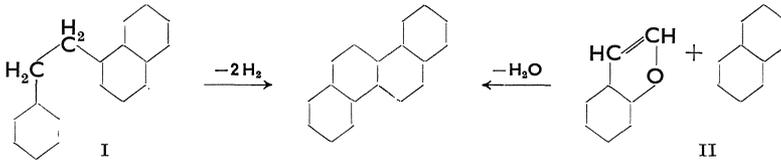
⁴ MANNICH: B. **40**, 160 (1907).

⁵ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 654283 (1934); C. **1938 I**, 2064.

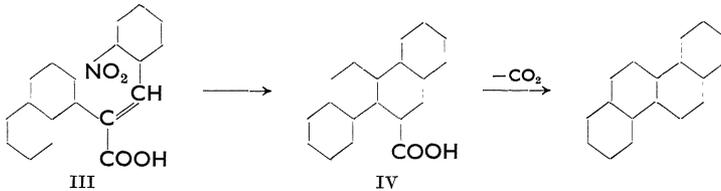
⁶ OESTERLIN, M.: Klin. Wschr. **16**, 1598 (1937).

kann¹. Einfacher ist die Reinigung durch Kochen der Xylollösung mit *Maleinsäure-anhydrid*². Demnach muß das *Chrysogen* ein reaktionsfähiges Anthracenderivat sein. Durch die chromatographische Analyse wurde es als *Tetracen* (Naphthacen) erkannt³.

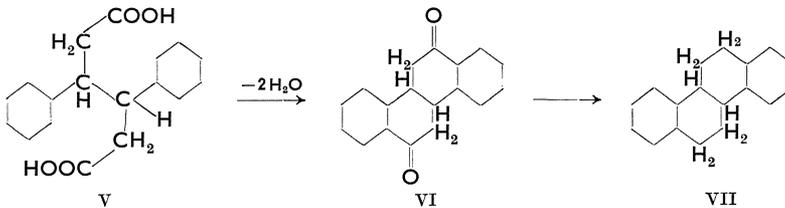
Zahlreiche Synthesen des Chrysens sind beschrieben worden. So entsteht es beim Durchleiten der Dämpfe von *Benzyl- α -naphthylmethan* I durch ein gühendes Rohr⁴, auf gleiche Weise wird es aus *Inden* gebildet⁵ sowie aus einer Mischung von *Cumaron* und *Naphthalin*⁶ II:



Analog der *PSCHORRSchen Phenanthrensynthese* erhielten *WEITZENBÖCK* und *LIEB*⁷ *Chrysen* aus dem *Stilbenderivat* III, das aus *1-Naphthyl-essigsäure* und *o-Nitrobenzaldehyd* dargestellt wurde, indem sie die *Nitrogruppe* in III zur *Aminogruppe* reduzierten, diazotierten, mit Kupferpulver behandelten und die erhaltene *Chrysen-1-carbonsäure* IV durch Erhitzen zum *Chrysen* decarboxylierten.



Eine andere Synthese, die von *VON BRAUN* und *IRMISCH*⁸ ausgearbeitet wurde, geht vom *Zimtsäure-ester* aus, der durch Aluminiumamalgame zu *Diphenyl-adipinsäure-ester* reduziert und kondensiert wird. Das



¹ LIEBERMANN: A. **158**, 299, 307 (1871).

² CLAR, E., u. L. LOMBARDI: B. **65**, 1413 (1932).

³ WINTERSTEIN, SCHÖN u. VETTER: H. **230**, 160 (1934).

⁴ BUNGENER u. GRAEBE: B. **12**, 1079 (1879).

⁵ SPILKER: B. **26**, 1544 (1893); vgl. I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 596 191 (1932); C. **1935 II**, 439.

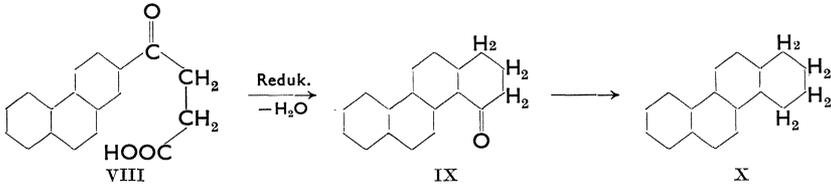
⁶ KRAEMER u. SPILKER: B. **23**, 84 (1890).

⁷ WEITZENBÖCK u. LIEB: Mh. Chem. **33**, 561 (1912).

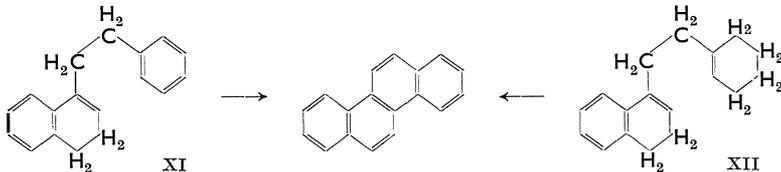
⁸ VON BRAUN u. IRMISCH: B. **64**, 2461 (1931); vgl. RAMAGE u. ROBINSON: Soc. **1933**, 607.

Chlorid der Säure V gibt mit Aluminiumchlorid den Ringschluß zu *Diketo-hexahydrochrysen* VI, das zu *Hexahydro-chrysen* VII reduziert und dann zum Chrysen dehydriert wird.

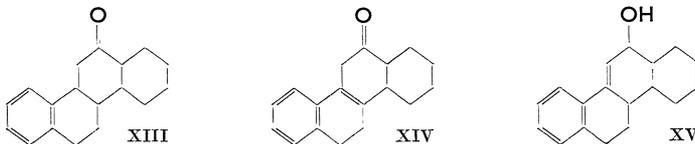
R. D. HAWORTH und C. R. MAVIN¹ stellten zuerst *2-Phenanthroyl-propionsäure* VIII dar, die nach der Reduktion des Carbonyls beim Ringschluß mit Schwefelsäure *Keto-tetrahydro-chrysen* IX gibt. Reduktion von IX führt weiter zu *Tetrahydro-chrysen* X, das mit Selen zu Chrysen dehydriert werden kann.



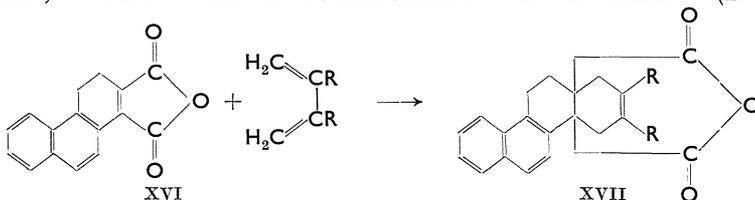
RUZICKA und HÖSLI² gewannen Chrysen aus XI, mit Aluminiumchlorid XI wurde aus α -Tetralon und β -Phenyläthyl-magnesiumbromid erhalten.



Auch XII gibt nach der Cyclisierung mit Schwefelsäure und Eisessig bei der Dehydrierung Chrysen³. Die Kondensation der Na-Verbindung des α -Tetralons mit *Acetyl-cyclohexen* liefert die Verbindungen XIII, XIV und XV nebeneinander. Sie können reduziert und dann zu Chrysen dehydriert werden⁴:



Dihydrophenanthren-dicarbon säure-anhydrid XVI reagiert nach L. F. FIESER, M. FIESER und E. B. HERSHBERG⁵ mit Butadienen (R=H)



¹ HAWORTH, R. D., u. C. R. MAVIN: Soc. **1933**, 1012.

² RUZICKA u. HÖSLI: Helv. **17**, 470 (1934).

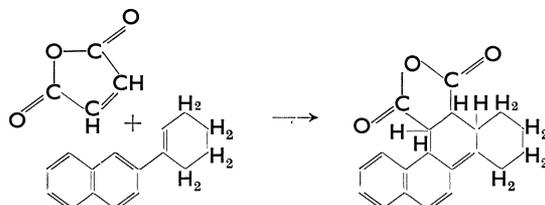
³ COOK u. DANSI: Soc. **1935**, 500.

⁴ PEAK, D. A., u. R. ROBINSON: Soc. **1936**, 759.

⁵ FIESER, F. L., M. FIESER u. E. B. HERSHBERG: Am. Soc. **58**, 1463 (1936).

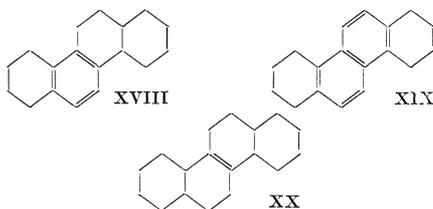
oder CH_3) unter Bildung von XVII, das beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd Chrysen liefert.

1- β -Naphthyl-cyclohexen, das aus β -Naphthyl-magnesiumbromid und Cyclohexanon und folgende Dehydratisierung des Carbinols gewonnen werden kann, reagiert nach F. BERGMANN und E. BERGMANN¹ mit Maleinsäure-anhydrid unter Bildung eines Oktahydro-chrysen-1.2-dicarbonsäure-anhydrids:



Chrysen bildet sich auch bei der Dehydrierung des *Cholesterins*², anderer *Sterine* und des *Follikelhormons*³, obwohl das Skelett des Chrysens in diesen Verbindungen nicht enthalten ist.

Eigenschaften. Reines Chrysen, das im Handel zu haben ist, bildet farblose, sublimierbare Tafeln, die bei 255—256° (korr.) schmelzen. Sie sind in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Äther nur wenig löslich, gut löslich in warmem Benzol und Xylol. Die Lösungen sowie die Krystalle fluorescieren blau. Geringe Mengen *Tetracen* (Chrysogen) zerstören die *Fluorescenz*. Mit Pikrinsäure bildet Chrysen ein *Pikrat*. Besonders charakteristisch ist die Verbindung mit 2.7-Dinitro-anthrachinon. *Absorptionsspektrum* s. Abb. 25.



Additionsreaktionen. Die Hydrierung des Chrysens ist durch v. BRAUN und IRMISCH⁴ nochmals eingehender studiert worden. Mit Wasserstoff und Nickel entsteht *Dodekahydro-chrysen* XVIII. Partielle Dehydrierung

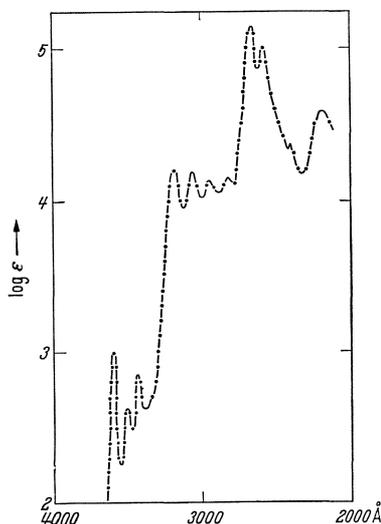


Abb. 25. Absorptionsspektrum des *Chrysens* in Alkohol nach E. CLAR u. L. LOMBARDI: B. 65, 1412 (1932). Lage der Banden in Å: 3600, 3510, 3435, 3190, 3060, 2950, 2830; 2670, 2590; 2410, 2200. Die beiden letzten Banden sind entnommen von W. V. MAYNEORD u. E. M. ROE: Proc. Roy. Soc. London (A) 152, 319 (1935).

¹ BERGMANN, F., u. E. BERGMANN: Am Soc., 62, 1699 (1940).

² DIELS, O., u. W. GÄDKE: B. 60, 140 (1927); A. 459, 1 (1927).

³ BUTENANDT, A., u. H. THOMPSON: B 67, 140 (1934).

⁴ v. BRAUN u. IRMISCH: B. 65, 883 (1932); vgl. LIEBERMANN u. SPIEGEL: B. 22, 135 (1889); SPILKER u. ZERBE: Ang. Ch. 39, 997 (1926).

von XVIII mit Selen oder Schwefel führt zu *Oktahydro-chrysen* XIX, dessen weitere Hydrierung *Hexadekahydro-chrysen* XX ergibt. XVIII wird auch mit Jodwasserstoff und Phosphor gebildet. *Perhydro-chrysen* kann aus schwefelfreiem Ausgangsmaterial bei der katalytischen Hydrierung mit Nickel erhalten werden¹.

Substitutionsreaktionen. Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Chrysen in Nitrobenzol entsteht *2-Chlorchrysen*², entsprechend wird mit Brom *2-Bromchrysen* erhalten. Mit Chlor bei 100° wird ein *Dichlor*-, bei 160—170° ein *Trichlor-chrysen* gebildet. Brom in Schwefelkohlenstoff gibt ein *Dibrom-chrysen*³. Die Dihalogenverbindungen sind nach K. FUNKE und J. RISTIC die 2.8-Derivate⁴. Mit Salpetersäure in Eisessig wird *Nitrochrysen* gebildet⁵. Beim Kochen mit Salpetersäure oder in Nitrobenzol bei 100° entsteht *Dinitrochrysen*^{3,6}. *Chrysen-2-sulfonsäure* kann in Acetylentetrachlorid mit Chlorsulfonsäure dargestellt werden⁷.

Bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion verhält sich Chrysen etwas einfacher als Phenanthren. Mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid werden *2-Benzoyl-chrysen* und drei *Dibenzoyl-chrysen* gebildet, von denen eines das 2.8-Derivat ist; Acetylchlorid gibt *1-* und *2-Acetylchrysen*^{4,8}. Phthalanhydrid liefert eine *Chrysenoyl-o-benzoesäure*, die zu *1.2-Phthaloyl-chrysen* kondensierbar ist⁸. Mit Bernsteinsäure-anhydrid entsteht *2-Chrysenoyl-propionsäure*⁹. Oxalylchlorid ergibt die *2-Carbonsäure*^{4,10}, welche auch bei der Oxydation des *2-Acetyl-chrysens* entsteht.

Homologe. Von homologen Chrysenen sind *1-*, *4-*, *6-*, *1.2-*, *2.8-*, *4.10-Dimethyl-chrysen* und *1.2-Diphenyl-chrysen* bekanntgeworden. *1.2-Dimethylchrysen* und *1.2-Diphenylchrysen* sind durch Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid bzw. Phenyl-magnesiumbromid auf *1.2-Chrysenchinon* und folgende Reduktion des Diols dargestellt worden. *1.2-Dimethylchrysen* ist außerdem noch nach der PSCHORRSchen Methode hergestellt worden¹¹. *2.8-Dimethylchrysen* und *4.10-Dimethylchrysen* sind beide nach dem *Adipinsäureverfahren*, s. oben, erhalten worden¹².

¹ SPILKER, A.: Ang. Ch. **48**, 368 (1935).

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 793893 (1935); F. P. 794534 (1935); C. **1936 I**, 4075.

³ SCHMIDT, J.: J. pr. (2) **9**, 250, 271, 282 (1874).

⁴ FUNKE u. MÜLLER, J. pr. (N. F.) **144**, 242, 265 (1936). — FUNKE u. RISTIC: J. pr. (N. F.) **145**, 309; **146**, 151 (1936).

⁵ BAMBERGER u. BURGDOFF: B. **23**, 2444 (1890).

⁶ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 407194 (1933); C. **1934 II**, 338; DRP. 617106 (1933).

⁷ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 623592 (1934); C. **1936 I**, 2830.

⁸ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 652912 (1934); C. **1938 I**, 2064.

⁹ BEYER, H.: B. **71**, 915 (1938).

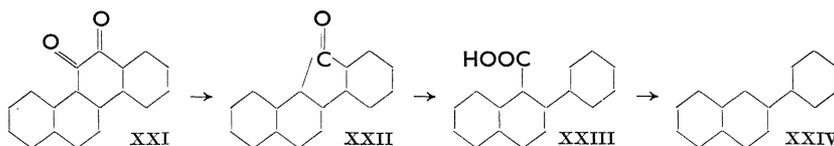
¹⁰ LIEBERMANN u. ZSUFFA: B. **44**, 207 (1911).

¹¹ COOK u. GALLEY: Soc. **1931**, 2012. — HEWETT: Soc. **1940**, 293. — Vgl. FIESER u. JOCKEL: Am. Soc. **62**, 1211 (1940). — NEWMAN, M. S.: Am. Soc. **62**, 870 (1940). — BACHMANN u. EDGERTON: Am. Soc. **62**, 2550 (1940).

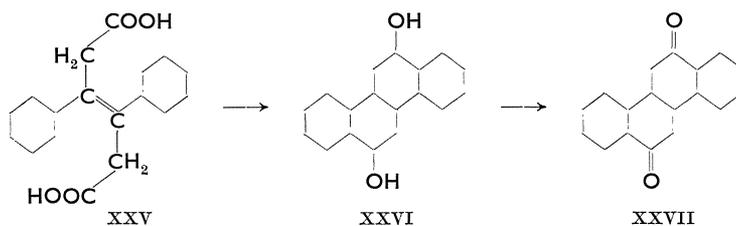
¹² ROBINSON, R., u. P. C. YOUNG: Soc. **1935**, 1414, 1412. — G. R. RAMAGE: Soc. **1938**, 397.

Ferner wurden noch dargestellt: 1- und 2-Äthylchrysen¹, 4- und 6-Methylchrysen², 1.12-Methylenchrysen³.

Oxydation. Chrysen wird in siedendem Eisessig mit Chromsäure oder Natriumdichromat leicht und in guter Ausbeute zu 1.2-Chrysenchinon XXI oxydiert⁴. Der weitere Abbau führt dann durch Destillieren des Chrysenchinons über Bleioxyd zu Chrysoketon XXII. Bei der Schmelze mit Kali gibt letzteres Chrysensäure XXIII, die auch aus Chrysenchinon beim Verschmelzen mit Ätzkali und Bleisuperoxyd gewonnen werden kann. Bei der Decarboxylierung liefert Chrysensäure β -Phenyl-naphthalin XXIV⁴. Mit Permanganat gibt Chrysenchinon Diphthalylsäure⁴.



Eine interessante Synthese des 2.8-Chrysenchinons wurde von E. BESCHKE⁵ durchgeführt. Die Dicarbonsäure XXV, die aus Benzil und Bromessigester nach REFORMATZKY erhalten wurde, gibt beim Ringschluß XXVI, das leicht in 2.8-Chrysenchinon XXVII übergeht.



Biochemisches Verhalten. Hinsichtlich der cancerogenen Eigenschaften des Chrysens bestand Unklarheit. TWORT und FULTON⁶ gaben an, daß Chrysen schwach cancerogen wirke. G. BARRY und J. W. COOK⁷ beobachteten *Spindelzellentumoren* an Ratten beim Injizieren von in Fett gelösten Chrysen. Beim Bepinseln der Haut entstanden keine Tumoren. Nach O. SCHÜRCH und A. WINTERSTEIN⁸ ist Chrysen nicht cancerogen aktiv, wenn es chromatographisch gereinigt wurde. Diese Autoren führen die früheren Beobachtungen auf einen geringen Gehalt des Chrysens an 1.2-Benzcarbazol zurück. Durch Substitution kann Chrysen aber *aktiv* werden, wie C. L. HEWETT⁹ am 1.2-Dimethylchrysen

¹ FUNKE u. MÜLLER: J. pr. (N. F.) **144**, 242 (1936).

² BACHMANN u. STRUBE: J. org. Chemistry **4**, 456 (1939).

³ FISER u. CASON: Am. Soc. **62**, 1293 (1940).

⁴ GRAEBE u. HÖNIGSBERGER: A. **311**, 262 (1900); B. **26**, 1746 (1893).

⁵ BESCHKE, E.: A. **384**, 143 (1911).

⁶ TWORT u. FULTON: J. Path. Bact. **33**, 119 (1930).

⁷ BARRY, G., u. J. W. COOK: Amer. J. Cancer **20**, 58 (1934).

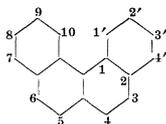
⁸ SCHÜRCH, O., u. A. WINTERSTEIN: H. **236**, 79 (1935).

⁹ HEWETT, C. L.: Soc. **1940**, 293.

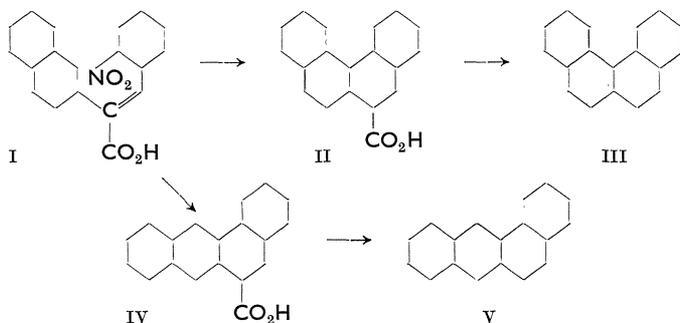
feststellen konnte. Nach A. HADDOW und A. M. ROBINSON¹ hat Chrysen einen geringen *hemmenden Einfluß* auf das Wachstum von geimpften WALKER- und JENSEN-Tumoren.

5.) 3.4-Benzphenanthren.

1.2, 7.8-Dibenznaphthalin.



WEITZENBÖCK und LIEB² kondensierten β -Naphthyllessigsäure mit *o*-Nitrobenzaldehyd zu I. Die Nitrogruppe dieses Stilbenderivates wurde reduziert, die Aminogruppe diazotiert und die Diazoverbindung mit Kupferpulver behandelt. WEITZENBÖCK und LIEB glaubten die 3.4-Benzphenanthren-10-carbonsäure II und daraus durch Decarboxylierung 3.4-Benzphenanthren III erhalten zu haben:



Der Reaktionsverlauf wurde nochmals genau durch J. W. COOK³ studiert. Dabei ergab sich, daß der Kohlenwasserstoff von WEITZENBÖCK und LIEB *Tetraphen* (1.2-Benzanthracen) V ist, das durch Kondensation von I zu IV entstanden ist. Nach COOK bilden sich bei der Synthese sowohl *Tetraphen* V als auch 3.4-Benzphenanthren III.

Eine Synthese, die nur zum 3.4-Benzphenanthren führt, wurde von C. L. HEWETT⁴ ausgearbeitet. Sie geht aus von der *Diphenylmethylbernsteinsäure* VI, welche über das Säurechlorid mit Aluminiumchlorid VII gibt, das zu VIII reduziert wird. Das Carboxyl von VIII wird nach der Veresterung zu CH_2OH reduziert, in CH_2Cl übergeführt und in die GRIGNARD-Verbindung verwandelt, welche mit CO_2 die Carbonsäure IX gibt. Ihr Säurechlorid liefert mit Aluminiumchlorid den Ringeschluß zu X, dessen Reduktion das *Hexahydro-3.4-benzphenanthren* XI

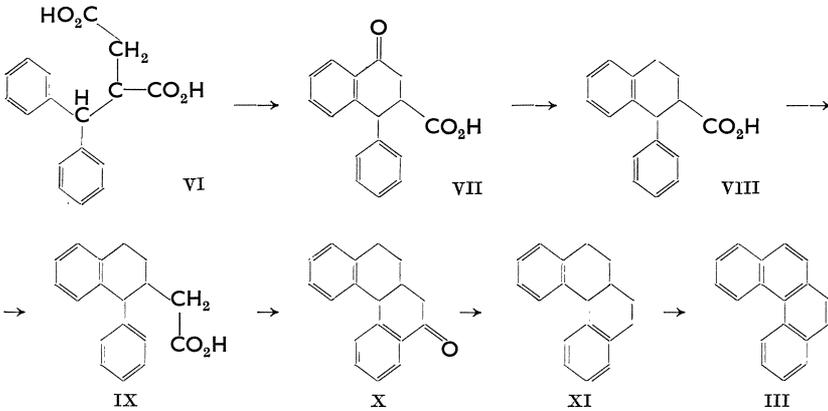
¹ HADDOW, A., u. A. M. ROBINSON: Proc. Roy. Soc. London Ser. B. **122**, 442 (1937).

² WEITZENBÖCK u. LIEB: Mh. Chem. **33**, 564 (1912). — Vgl. MAYER u. OPPENHEIMER: B. **51**, 510 (1918).

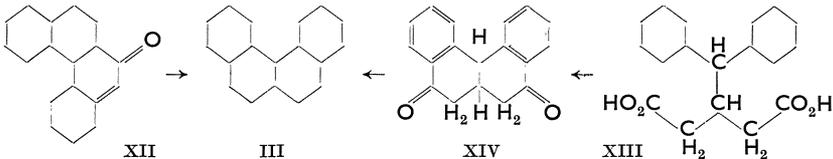
³ COOK, J. W.: Soc. **1931**, 2524.

⁴ HEWETT, C. L.: Soc. **1936**, 596.

gibt, das mit Platinschwarz zu *3.4-Benzphenanthren* III dehydriert werden kann.

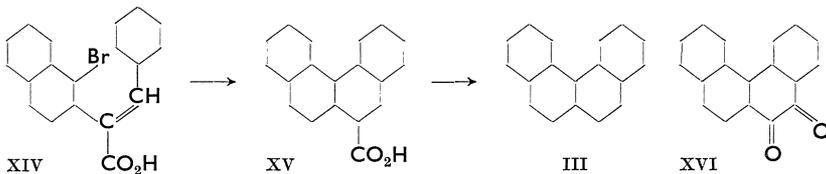


Durch Kondensation der Na-Verbindung von *cis*-2-Decalon mit *Acetyl-cyclohexen* erhielten COOK und LAWRENCE¹ eine Mischung von Ketonen, unter denen XII anwesend sein muß, denn das Gemisch gibt nach der Reduktion nach CLEMMENSEN und folgender Dehydrierung mit Platinschwarz *3.4-Benzphenanthren* III neben *Tetraphen* (1.2-Benzanthracen).



M. S. NEWMAN und L. M. JOSHEL² gelang der Ringschluß der *Benzhydryl-glutarsäure* XIII über das Säurechlorid zu XIV, das nach der Reduktion der Carbonyle mit Platinschwarz zu *3.4-Benzphenanthren* dehydriert wurde.

Eine andere mehr allgemein anwendbare Methode, die zur Zeit die einfachste sein dürfte, ist von C. L. HEWETT³ berichtet worden. Danach



¹ COOK u. LAWRENCE: Soc. **1937**, 817.

² NEWMAN, M. S., u. L. M. JOSHEL: Am. Soc. **60**, 485 (1938).

³ HEWETT, C. L.: Soc. **1938**, 1286.

wird *1-Bromnaphthyl-2-essigsäure* mit *Benzaldehyd* zu XIV kondensiert. Durch Kochen mit Kaliumhydroxyd in Chinolin entsteht *3.4-Benzphenanthren-10-carbonsäure* XV, die sich mit Kupferpulver zu *3.4-Benzphenanthren* decarboxylieren läßt.

Eigenschaften. *3.4-Benzphenanthren* bildet leicht lösliche Nadeln aus Alkohol mit dem bemerkenswert niedrigen Schmelzpunkt von 68°. Sein Pikrat schmilzt bei 126—127° und bildet zinnoberröte Nadeln. *Absorptionsspektrum* s. Abb. 26.

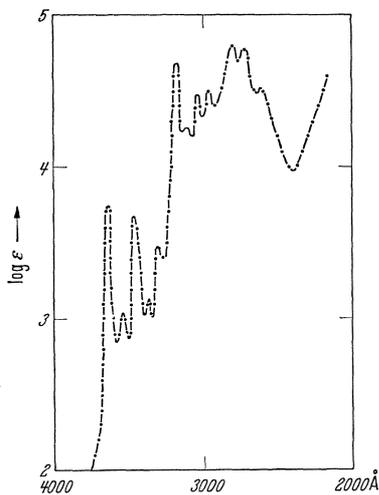


Abb. 26. Absorptionsspektrum von *3.4-Benzphenanthren* in Alkohol nach W. V. MAYNEORD u. E. M. ROE: Proc. Roy. Soc. London (A) 158, 642 (1937). Lage der Banden in Å: 3640, 3550, 3465, 3380, 3330; 3175, 3100, 3035, 2965; 2800, 2720, 2620.

Homologe. Nach der letzten Methode von HEWETT sind *6-*, *7-* und *8-Methyl-3.4-benzphenanthren* dargestellt worden. NEWMAN und JOSHEL l. c. erhielten nach ihrer Synthese *2.9-Dimethyl-* und *2.9-Diäthyl-3.4-benzphenanthren*. ADELSON und BOGERT¹ bauten *2-Isopropyl-8-methyl-3.4-benzphenanthren* aus Reten und Bernsteinsäure-anhydrid auf. L. F. FIESER, M. FIESER und E. B. HERSHBERG² synthetisierten *6.7-Dimethyl-3.4-benzphenanthren* aus *1.2-Dihydro-phenanthren-3.4-dicarbon säureanhydrid* und *3.4-Dimethyl-butadien*. *2-Methyl-3.4-benzphenanthren* wurde von HEWETT l. c. aus dem Keton X mit Methylmagnesiumjodid und nachfolgender Dehydrierung erhalten. In gleicher Weise wurde auch *2-Äthyl-3.4-benzphenanthren* dargestellt³.

Oxydation. *3.4-Benzphenanthren* gibt bei der Oxydation in Eisessig mit Natriumdichromat *3.4-Benzphenanthren-9.10-chinon* XVI⁴, das als *o-Chinon* mit *o-Phenylendiamin* ein *Azin* gibt.

Biochemisches Verhalten. Es ist bemerkenswert, daß *3.4-Benzphenanthren*, das kein Abkömmling des *Tetraphens* (*1.2-Benzanthracens*) ist, eine schwache *cancerogene Wirksamkeit* besitzt. Sie wird aber sehr groß durch Einführung einer Methylgruppe. *2-Methyl-3.4-benzphenanthren* erzeugte 7 *Epitheliome* und 5 *Papillome* unter 20 Mäusen⁵, bei Injektionen ist es aber ebenso wie *2.9-Dimethyl-*, *2.9-Diäthyl-*, *6.7-Dimethyl-* und *2-Isopropyl-8-methyl-3.4-benzphenanthren* unwirksam³.

¹ ADELSON u. BOGERT: Am. Soc. 59, 1776 (1937).

² FIESER, L. F., M. FIESER u. E. B. HERSHBERG: Am. Soc. 58, 1463 (1936).

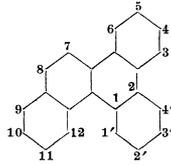
³ NEWMAN u. JOSHEL: Am. Soc. 62, 972 (1940).

⁴ COOK, J. W.: Soc. 1931, 2524.

⁵ BACHMANN, COOK, DANSI, DE WORMS, HASLEWOOD, HEWETT u. ROBINSON: Prov. Roy. Soc. London (B), 123, 358 (1937).

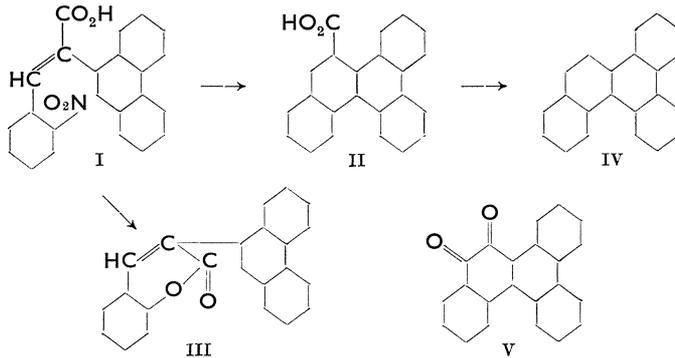
6.) 1.2-Benzchrysen.

1.2, 3.4-Dibenzphenanthren. 1.2, 3.4, 5.6-Tribenznaphthalin.



Obwohl dieser Kohlenwasserstoff in der Literatur mit *1.2, 3.4-Dibenzphenanthren* bezeichnet wird, ist hier die Bezeichnung *1.2-Benzchrysen* gewählt worden, da die Namen immer vom größten Ring-system mit einem *Trivialnamen* abzuleiten sind.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde von C. L. HEWETT¹ nach der PSCHORRSchen *Phenanthrensynthese* gewonnen. *Phenanthryl-9-essigsäure* wird mit *o-Nitrobenzaldehyd* zu I kondensiert. Die *Nitrogruppe* von I wird zur *Aminogruppe* reduziert, diese diazotiert und mit Kupferpulver behandelt. Die entstehende Carbonsäure II enthält als Nebenprodukt noch eine *Oxysäure*, die durch methylalkoholische Salzsäure in das Lacton III übergeführt und so abgetrennt wird. Die *1.2-Benzchrysen-7-carbonsäure* II läßt sich durch Kochen mit Kupferpulver in Chinolin decarboxylieren zu *1.2-Benzchrysen* IV.

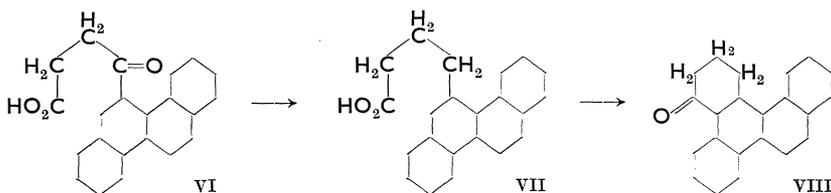


Von E. BERGMANN² wurden Versuche zur Darstellung des 1.2-Benzchrysens unternommen, die bisher noch nicht zum Ziele führten. Ein anderer synthetischer Versuch geht vom *Chrysen* und *Bernsteinsäureanhydrid* aus. Diese beiden bilden in Gegenwart von Aluminiumchlorid die *Ketonsäure* VI. Bei der Reduktion entsteht daraus die *Chrysenylbuttersäure* VII, die beim Ringschluß VIII liefert. Weiter ist diese Synthese von H. BEYER³ bisher nicht durchgeführt worden. Es ist aber zu erwarten, daß Reduktion und Dehydrierung wie in analogen Fällen gelingen werden.

¹ HEWETT, C. L.: Soc. **1938**, 193.

² BERGMANN, E.: Am. Soc. **60**, 1798 (1938).

³ BEYER, H.: B. **71**, 915 (1938).

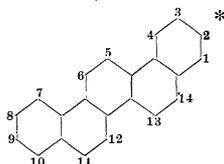


Eigenschaften. *1.2-Benzchrysen* krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln, die bei 114,5—115° schmelzen. Mit Pikrinsäure in Eisessig entsteht ein scharlachrotes *Pikrat* vom Schmelzpunkt 140—140,5°.

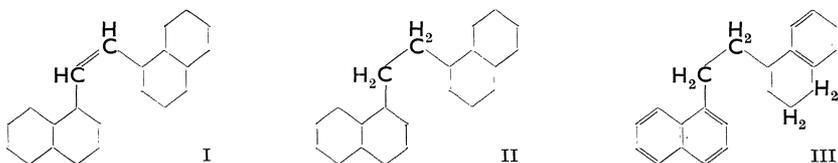
Oxydation. In siedendem Eisessig mit Natriumdichromat gibt der Kohlenwasserstoff ein in roten Nadeln krystallisierendes *Chinon* vom Schmelzpunkt 237—238°, das mit *o*-Phenylendiamin ein *Azin* bildet, und dem daher die Formel eines *1.2-Benzchrysen-7.8-chinons* V zukommt.

7. Picen.

3.4-Benzchrysen. 1.2, 7.8-Dibenzphenanthren.



Picen wurde zuerst im *Braunkohlenteer-Pech* von BURG¹ und im *Petroleum-Pech* von GRAEBE und WALTER² aufgefunden. Bei der Behandlung von Braunkohlenteer-Pech mit Schwefel beobachtete es BOYEN³. Ferner entsteht es beim Destillieren von α . β -*Di(naphthyl-1)-äthylene* I über rotglühende Glasscherben⁴ oder von *Dinaphthyl-äthan* II mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff⁵. Durch das letztere Verfahren bildet es sich auch aus III⁵. Unter den Produkten der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *Naphthalin* und *Äthylbromid* befindet sich auch *Picen*⁶.



Andere Bildungsweisen sind das Erhitzen von α -*Methylnaphthalin* mit *Schwefel*⁷, die Dehydrierung der *Cholsäure* mit *Selen*⁸ und die spaltende Hydrierung von bituminösen Stoffen⁹.

¹ BURG: B. **13**, 1834 (1880). ² GRAEBE u. WALTER: B. **14**, 175 (1881).

³ BOYEN: Jber. d. Chem. **1889**, 744. ⁴ HIRN: B. **32**, 3341 (1899).

⁵ RUZICKA u. HÖSLI: Helv. **17**, 470 (1934).

⁶ LESPIEAU: Bl. (3), **6**, 238 (1891). — HOMER: Soc. **97**, 1144 (1910).

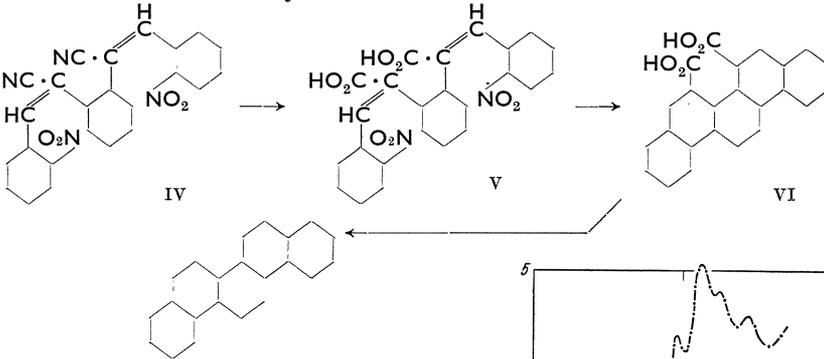
⁷ FRIEDMANN: B. **49**, 281 (1916).

⁸ RUZICKA, THOMANN, BRANDENBERGER, FÜRTER u. GOLDBERG: Helv. **17**, 200 (1934).

⁹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 435254; F. P. 781543 (1934); C. **1936 II**, 3618.

* Bezifferung nach RUZICKA u. MÖRGELI: Helv. **19**, 377 (1936).

Aus den letzten Anteilen bei der Destillation des Braunkohlenteers wird Picen durch Auskochen mit Petroläther, Krystallisation aus Cumol und Xylol und Sublimation erhalten¹. Durch doppelte PSCHORRSche Synthese wurde Picen von WALDMANN und PITTSCHAK² dargestellt. Zweimalige Kondensation von *o*-Xylolendicyanid mit *o*-Nitro-benzaldehyd ergibt IV, daraus durch Verseifung V, dessen Nitrogruppen zu Aminogruppen reduziert werden. Diazotieren und Behandeln der Aminoverbindung mit Kupferpulver liefert *Picen-dicarbonsäure* VI, die mit Natronkalk zu *Picen* decarboxyliert wird.



Eine Diensynthese mit Tetrahydro-dinaphthyl VII und Maleinsäureanhydrid ergibt Oktahydro-picen-dicarbonsäure-anhydrid VIII, mit Brom wird daraus Tetrahydro-picen-dicarbonsäure-anhydrid IX, das beim Erhitzen mit Kupferpulver und Baryt und nachfolgender Dehydrierung mit Palladiumkohle zum Picen führt³.

Nach H. MEYER und HOFMANN⁴ ist Picen der Hauptbestandteil des „Crackens“.

Eigenschaften. Reines Picen bildet farblose, schwerlösliche, blau fluorescierende Blätter, die bei 364° (korr.) schmelzen und bei 518—520° sieden. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos. Sein Absorptionsspektrum s. Abb. 27.

Derivate. Mit Jodwasserstoff und Phosphor gibt Picen bei 250° die Hydride $C_{22}H_{34}$ und $C_{22}H_{36}$ ⁵. Mit Brom entsteht Dibrompicen⁶.

¹ BAMBERGER u. CHATTAWAY: A. **284**, 61 (1895).

² WALDMANN u. PITTSCHAK: A. **527**, 183 (1937).

³ WEIDLICH, H. A.: B. **71**, 1203 (1938).

⁴ MEYER, H., u. HOFMANN: Mh. Chem. **37**, 715 (1916).

⁵ LIEBERMANN u. SPIEGEL: B. **22**, 780 (1889).

⁶ GRAEBE u. WALTER: B. **14**, 176 (1881). — BURG: B. **13**, 1837 (1880). — HIRN: **32**, 3343 (1899).

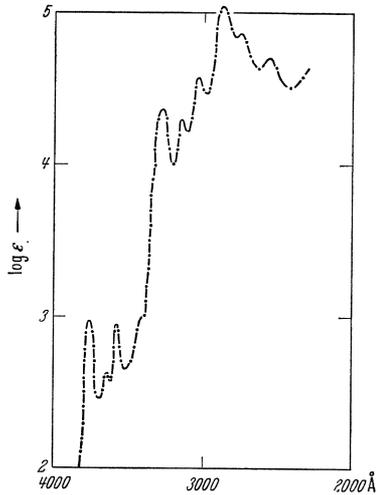
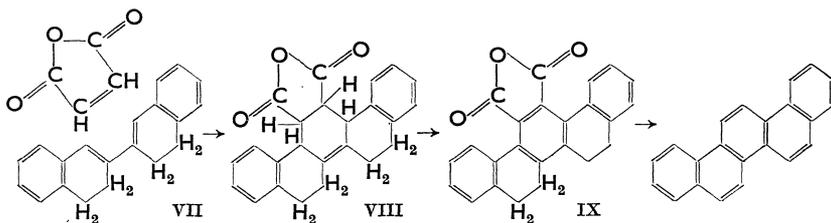
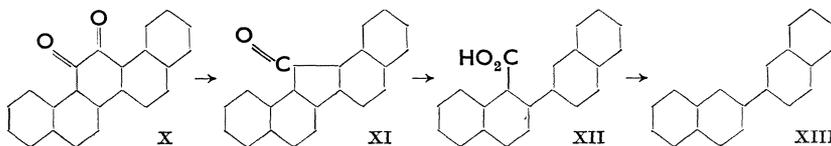


Abb. 27. Absorptionsspektrum des Picens in Chloroform nach W. V. MAYNEORD u. E. M. ROE: Proc. Roy. Soc. London (A) **152**, 319 (1935). Lage der Banden in Å: 3760, 3640, 3575; 3285, 3140, 3030; 2865, 2750, 2575.



Homologe. Homologe Picene wurden von Ruzicka und Mitarbeitern erhalten: *3.8-Dimethylpicen* $F = 293-294^\circ$, *3.9.10-Trimethylpicen* $F = 308-310^\circ$ und ein *Polymethylpicen* $F = 306^\circ$ ¹.

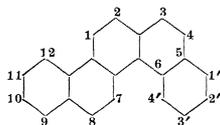
Oxydation. Die Oxydation von Picen in siedendem Eisessig mit Chromsäure gibt *Picenchinon* X. Der weitere Abbau führt zu *Picylenketon* XI, das bei der Kalischmelze und Decarboxylierung über *Picensäure* XII β . β' -*Dinaphthyl* XIII liefert².



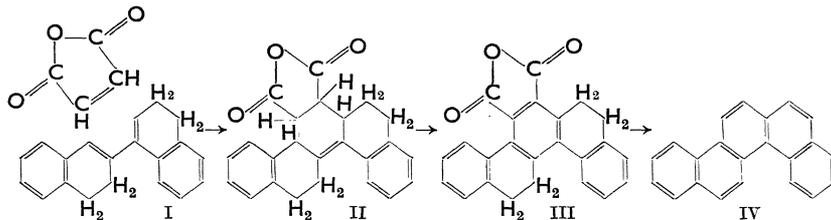
Biochemisches Verhalten. Reines Picen ist *nicht cancerogen wirksam*³.

8.) 5.6-Benzchrysen.

1.2, 5.6-Dibenzphenanthren.



Dieser Kohlenwasserstoff, der in der Literatur als *1.2, 5.6-Dibenzphenanthren* bezeichnet wird, ist durch eine *Diensynthese*⁴ zugänglich geworden. Diese geht vom *Bisdialin-(1.2')* I und *Maleinsäure-anhydrid* aus:



¹ Ruzicka u. Mitarbeiter: *Helv.* **19**, 377, 1391 (1936); **20**, 299 (1937).

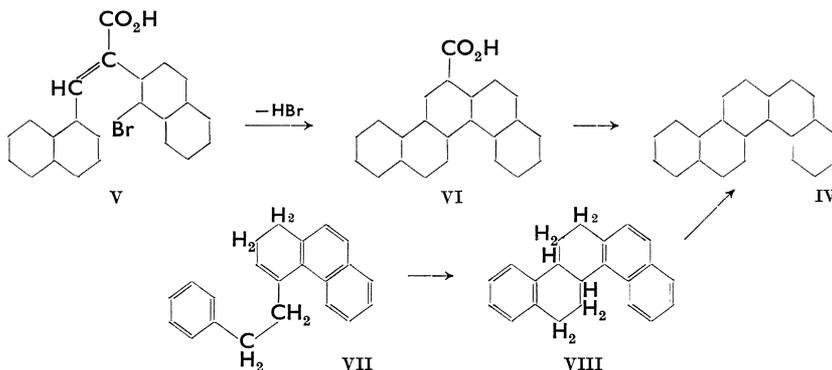
² Bamberger u. Chattaway: *B.* **26**, 1751 (1893); *A.* **284**, 62 (1894).

³ Cook, Hieger, Kennaway u. Mayneord: *Proc. Roy. Soc. London (B)*, **111**, 455 (1932). — Cook, Dodds, Hewett u. Lawson: *Proc. Roy. Soc. London (B)*, **114**, 272 (1934).

⁴ Weidlich, H. A.: *B.* **71**, 1203 (1938).

Die *Oktahydroverbindung* II wird mit Brom zur *Tetrahydroverbindung* III dehydriert. Durch Erhitzen mit Kupferpulver und Baryt bildet sich daraus ein Öl, dessen Dehydrierung mit Palladiumkohle *5.6-Benzchrysen* IV ergibt.

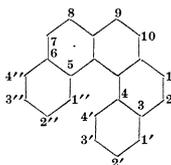
C. L. HEWETT¹ gewann aus *1-Brom-2-naphthylelessigsäure* und *1-Naphthylaldehyd* mittels der *PERKINSchen Kondensation* die Säure V, die beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd VI gibt, das durch Decarboxylieren mit Kupferpulver in Chinolin *5.6-Benzchrysen* liefert:



E. BERGMANN² stellte aus *4-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren* und β -*Phenyläthyl-magnesiumchlorid* und Wasserabspaltung aus dem Carbinol zunächst VII dar, das beim Ringschluß mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff VIII ergibt, dessen Dehydrierung mit Selen zu *5.6-Benzchrysen* und einem anderen Kohlenwasserstoff führt.

Eigenschaften. *5.6-Benzchrysen* kristallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 127° und bildet ein in orangefarbenen Nadeln kristallisierendes *Pikrat* vom Schmelzpunkt 126,5—127°. Die niedrigen Schmelzpunkte von 1.2- und 5.6-Benzchrysen sind im Vergleich zu dem sehr hohen des Picens (2.3-Benzchrysens) bemerkenswert und offenbar eine Folge der geringen Symmetrie der ersteren.

9.) 3. 4, 5. 6-Dibenzphenanthren.



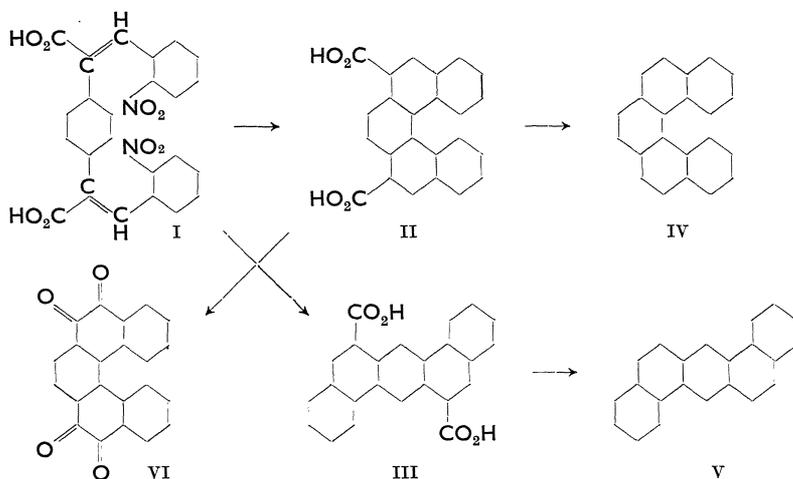
3. 4, 5. 6-Dibenzphenanthren wurde zuerst von WEITZENBÖCK und KLINGLER³ nach der *PSCHORRSchen Phenanthrensynthese* erhalten. Sie kondensierten *p-Phenylen-diessigsäure* zweimal mit *o-Nitrobenzaldehyd* zu I. Die Reduktion der beiden *Nitrogruppen* zu *Aminogruppen* und

¹ HEWETT, C. L.: Soc. **1938**, 1286.

² BERGMANN, E.: Soc. **1938**, 1291.

³ WEITZENBÖCK u. KLINGLER: Mh. Chem. **39**, 315 (1918).

deren Diazotierung und Reaktion mit Kupferpulver führt zu den beiden Dicarbonsäuren II und III, von denen II bei der Decarboxylierung 3,4,5,6-Dibenzphenanthren IV in geringer Ausbeute liefert.



Diese Reaktionsfolge wurde nochmals von COOK¹ nachgearbeitet, wobei sich ergab, daß die Trennung vom gleichzeitig entstehenden 1,2,5,6-Dibenzanthracen V mit Hilfe seines Pikrates möglich ist. 3,4,5,6-Dibenzphenanthren gibt unter den Versuchsbedingungen kein Pikrat. Bei der Oxydation der Dicarbonsäure II bildet sich das interessante Dichinon VI, das aus 3,4,5,6-Dibenzphenanthren IV nicht entsteht. Dieses gibt nur ein Monochinon.

Auch durch eine Diensynthese läßt sich 3,4,5,6-Dibenzphenanthren darstellen. Sie geht vom Tetrahydro-1.1'-dinaphthyl VII aus, das mit Maleinsäure-anhydrid zur Reaktion gebracht wird. Die Dehydrierung von VIII mit Brom liefert zunächst IX, das sich in Chinolin mit Kupferpulver zu XII decarboxylieren läßt, dessen Dehydrierung mit Palladium-Tierkohle 3,4,5,6-Dibenzphenanthren IV ergibt. Es läßt sich auch durch direkte Dehydrierung und Decarboxylierung aus dem Dicarbonsäure-anhydrid IX mit Kupferpulver unter Zusatz von Zinnchlorür darstellen, welches die Bildung von 1,12-Dibenzperylen² XI vermeiden soll³.

Die Dehydrierung von IX mit Palladium-Tierkohle führt zum 1,12-Benzperylen-dicarbonsäure-anhydrid X, das schon von E. CLAR² auf anderem Wege erhalten worden ist⁴.

Ein anderer Weg ist von C. L. HEWETT⁵ beschrieben worden. Kondensation von 1-Brom-2-naphthyllessigsäure mit 1,2,3,4-Tetrahydro-6-naphthaldehyd liefert XIII, mit schmelzendem Kaliumhydroxyd entsteht daraus neben einem Isomeren die Säure XIV, deren Dehydrierung

¹ COOK: Soc. 1933, 1592.

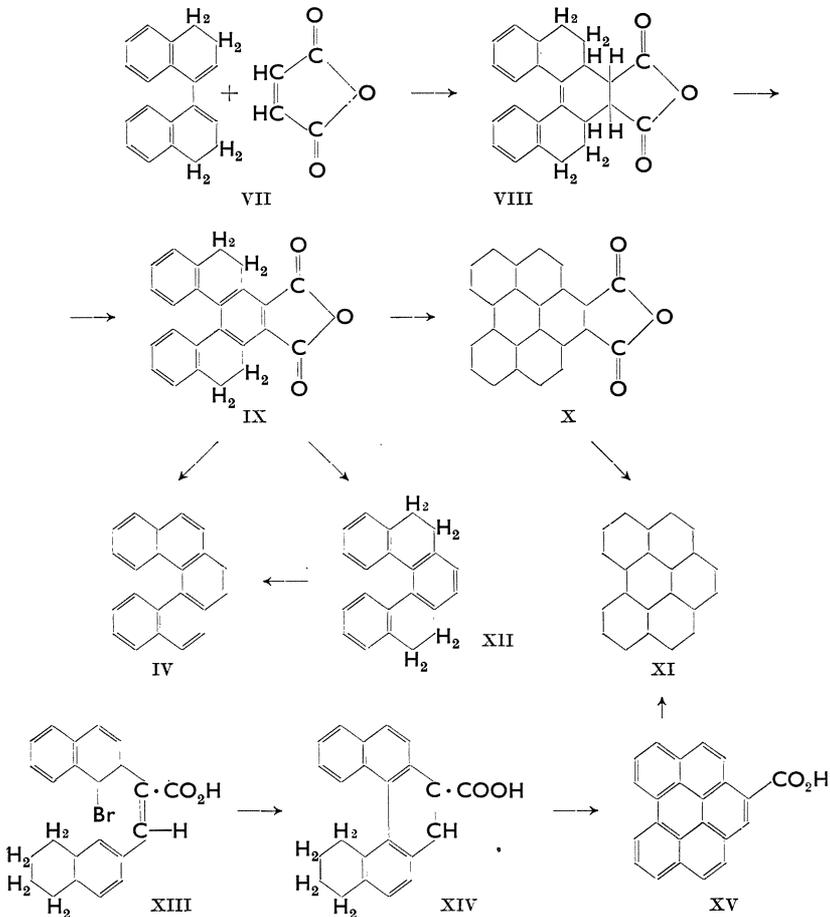
² CLAR, E.: B. 65, 846 (1932).

³ WEIDLICH, H. A.: B. 71, 1203 (1938).

⁴ Was von H. A. WEIDLICH: [B. 71, 1203 (1938)] übersehen wurde.

⁵ HEWETT, C. L.: Soc. 1938, 1286.

mit Schwefel in Chinolin 1.12-Benzperylen-carbonsäure XV ergibt. Decarboxylierung führt weiter zu 1.12-Benzperylen XI. Obwohl die Darstellung des 3, 4, 5, 6-Dibenzphenanthrens von HEWETT so nicht erreicht werden konnte, erscheint es sehr wahrscheinlich, daß hier die Arbeitsweise von WEIDLICH¹ zum Ziele führen müßte.

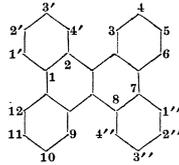


Eigenschaften. 3, 4, 5, 6-Dibenzphenanthren kristallisiert aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 177—178°. Bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Eisessig gibt es ein Monochinon, das als *o*-Chinon mit *o*-Phenylendiamin reagiert.

Biochemisches Verhalten. Wenn überhaupt, hat 3, 4, 5, 6-Dibenzphenanthren nur eine sehr schwache *cancerogene* Aktivität. Unter 10 Mäusen erzeugte es nach 18 Monaten nur ein vergängliches *Papillom*.

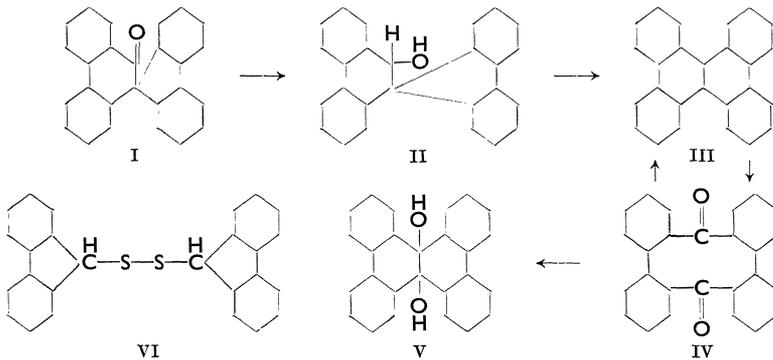
¹ WEIDLICH, H. A.: B. 71, 1203 (1938).

10.) 1.2, 7.8-Dibenzchrysen.

Tetrabenznaphthalin. Diphenylen-phenanthren.

KLINGER und LONNES¹ konnten bei der Reduktion von *10-Oxo-9-diphenylen-9.10-dihydro-phenanthren* I mit Jodwasserstoff *1.2, 7.8-Dibenzchrysen* (Diphenylen-phenanthren) III erhalten. Es bildet sich ferner nach J. SUSZKO und R. SCHILLAK² aus *10.10-Diphenylen-9.10-dihydro-9-phenanthrol* II durch *Retropinakolin-Umlagerung* durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure, sowie aus I bei der Reduktion nach CLEMENSEN. Bei der Oxydation entsteht aus III das *Tetrabenz-cyclodecan-1.6-dion* IV, das bei der Reduktion mit Hydrazinhydrat und Alkohol bei 170° wieder III bildet. Mit Natrium in siedendem Xylol entsteht aus IV das Diol V.

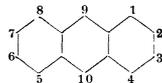
E. BERGMANN und FUJISE³ erhielten *1.2, 7.8-Dibenzchrysen* auch durch Erhitzen von *Difluorenyldisulfid* VI neben anderen Kohlenwasserstoffen.



Eigenschaften. Aus Eisessig bildet *1.2, 7.8-Dibenzchrysen* Nadeln vom Schmelzpunkt 215°; sein *Pikrat* schmilzt bei 200°.

III. Kohlenwasserstoffe, die drei linear kondensierte Benzolringe enthalten.

1. Anthracen.



¹ KLINGER u. LONNES: B. **29**, 2156 (1896). — Vgl. WERNER u. GROB: B. **37**, 2895 (1904).

² SUSZKO, J., u. R. SCHILLAK: Roczniki Chem. **14**, 1216 (1934); C. **1935 I**, 2361.

³ BERGMANN, E. u. FUJISE: A. **483**, 65 (1930).

Im Jahre 1832 fanden DUMAS und LAURENT in den hochsiedenden Anteilen des *Steinkohlenteers* einen Kohlenwasserstoff, den sie als „*Paranaphthalin*“ bezeichneten. LAURENT untersuchte diesen Kohlenwasserstoff dann noch etwas genauer und nannte ihn *Anthracen*. Im Jahre 1857 wurde das *Anthracen* von FRITSCHÉ, der es als ein Gemisch zweier Verbindungen „*Photen*“ und „*Phosen*“ auffaßte, nochmals eingehender studiert.

Die erste Synthese des Anthracens stammt von LIMPRICHT, der es 1866 durch Erhitzen von *Benzylchlorid* IV \rightarrow II mit Wasser erhielt. Im selben Jahre fand auch BERTHELOT die pyrogene Bildung des Anthracens. Eine große Bedeutung gewann das Anthracen aber erst, als es von GRAEBE und LIEBERMANN 1868 durch *Zinkstaubdestillation* des natürlichen *Alizarins* gewonnen werden konnte, und mit dessen Konstitutionsermittlung der Anfang zur Synthese des ersten *Anthracenfarbstoffes* gemacht worden war.

Anthracen bildet sich bei sehr vielen pyrogenen Prozessen, z. B. aus *Acetylen*, *Acetylen* und *Benzol*¹ III \rightarrow II, *Styrol* und *Benzol*², *o-Benzyltoluol*³ I \rightarrow II, *Phenol*⁴, *Toluol*⁵, *Isopren*⁶, *Terpentinöl*⁷, *Steinkohlenteer*⁸ und *Braunkohlenteer*⁸, *Erdölrückständen*⁹ und *Holztee*¹⁰.

Andere Bildungsweisen sind das Erhitzen von *Benzylchlorid* IV unter Druck mit Wasser¹¹, die Pyrolyse von *o-Methyl-benzophenon*¹² V oder *o-Bromtoluol*¹³, die Behandlung von *o-Brom-benzylbromid* VI mit Natrium, wobei neben *Anthracen* auch *Dihydroanthracen* entsteht¹⁴.

Beim Behandeln mit Aluminiumchlorid bildet sich Anthracen aus *Diphenylmethan* VII¹⁵, aus *Benzol* und *Tetrachloräthylen* VIII¹⁶, aus *Methylenchlorid* und *Benzol* IX¹⁷, aus *Tetrabromäthan* und *Benzol* X¹⁸, aus *Benzylchlorid* XI¹⁹, aus *Acetylen* und *Benzol*²⁰, aus *Benzol* und *Nickel-*

¹ BERTHELOT, Bl. (2), **7**, 222, 279, 283 (1867); A. **142**, 254 (1867); A. ch. (4), **12**, 5 (1867).

² BERTHELOT: Bl. (2), **7**, 288 (1867); A. **142**, 261 (1867).

³ BEHR u. VAN DORP: A. **169**, 216 (1873).

⁴ KRAMERS: A. **189**, 131 (1877).

⁵ BERTHELOT: Bl. (2), **7**, 276 (1867).

⁶ STAUDINGER, ENDLE u. HEROLD: B. **46**, 2466 (1913).

⁷ SCHULTZ: B. **10**, 113, 117 (1877).

⁸ LIEBERMANN u. BURG: B. **11**, 723 (1878).

⁹ LETNY: B. **10**, 412 (1877); **11**, 1210 (1878).

¹⁰ ATTERBERG: B. **11**, 1222 (1878). — FRITSCHÉ: A. **109**, 250 (1859). — ANDERSON: A. **122**, 294 (1862).

¹¹ LIMPRICHT: A. **139**, 308 (1866). — ZINCKE: B. **7**, 276 (1874).

¹² ELBS u. Mitarbeiter: J. pr. (2), **33**, 185 (1886); **35**, 471, 474, 481 (1887); **41**, 140, 142 (1890); B. **17**, 2848 (1884); **18**, 1797 (1885); **19**, 409 (1886).

¹³ MEYER, H., u. HOFMANN: Mh. Chem. **38**, 141 (1917).

¹⁴ JACKSON u. WHITE: B. **12**, 1965 (1879); Am. Soc. **2**, 391 (1880).

¹⁵ SCHOLL u. SEER: B. **55**, 330 (1922).

¹⁶ MOUNEYRAT: Bl. (3), **19**, 554 (1898).

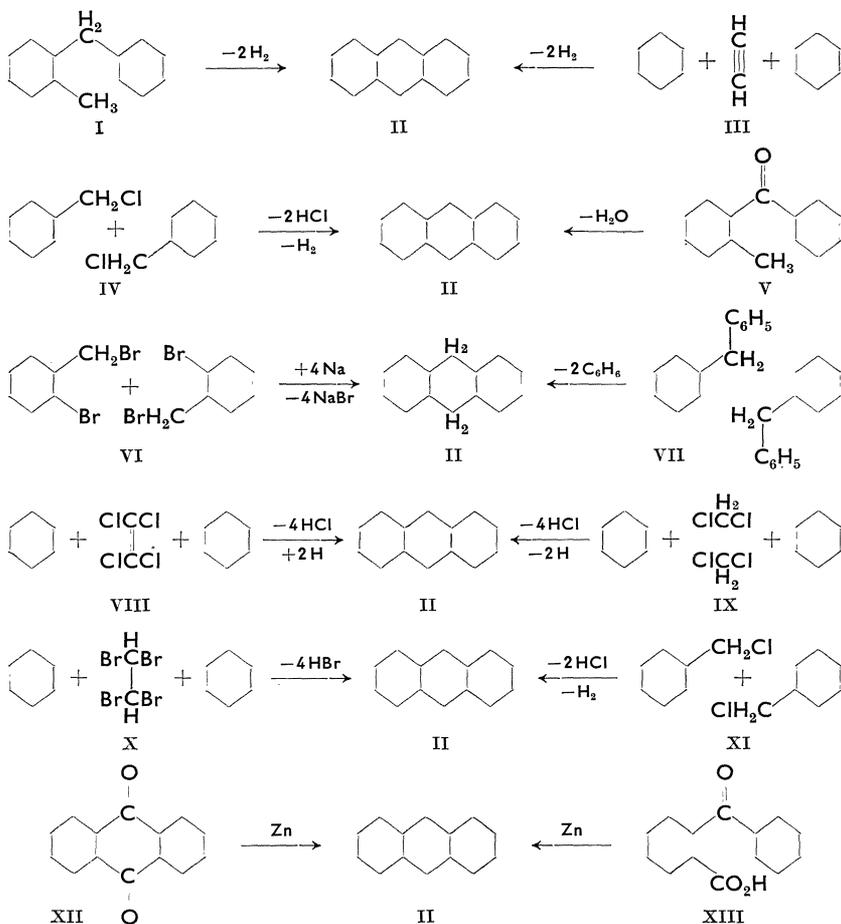
¹⁷ FRIEDEL u. CRAFTS: A. ch. (6) **11**, 264 (1887).

¹⁸ ANSCHÜTZ u. ELTZBACHER: B. **16**, 623 (1883). — ANSCHÜTZ: A. **235**, 154, 157, 299 (1886).

¹⁹ PERKIN u. HODGKINSON: Soc. **37**, 726 (1880). — SCHRAMM: B. **26**, 1706 (1896).

²⁰ PARONE: C. **1903 II**, 662. — COOK u. CHAMBERS: Am. Soc. **43**, 334 (1920).

carbonyl¹. Ferner entsteht Anthracen bei der Destillation von *Phthalid* mit Kalk², bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf ein Gemisch von *Benzol*, *Essigester* und *Formaldehyd*³, bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf *Äthylbenzyläther*⁴ und bei der Zinkstaubdestillation oder mit Jodwasserstoff aus *Anthrachinon* XII⁵ oder *o-Benzoyl-benzoesäure* XIII.



Bei der Gewinnung des Anthracens aus Steinkohlenteer geht man von der bei 270—400° siedenden Fraktion aus, die als *Anthracenöl* oder *Grünöl* bezeichnet wird. Durch Krystallisation erhält man daraus

¹ DEWAR u. JONES: Soc. **85**, 213 (1904).

² KRZMAŘ: Mh. Chem. **19**, 456 (1898).

³ THEILE u. BALHORN: B. **37**, 1467 (1904).

⁴ HENZOLD: J. pr. (2) **27**, 519 (1883).

⁵ GRAEBE u. LIEBERMANN: A. (Suppl.) **7**, 287, 297, 305 (1870). — v. BECCHI: B. **12**, 1977 (1879).

6—10% Rohanthracen von einem Gehalt von 15—30% Reinanthracen. Durch Waschen mit Solventnaphtha, warmes Pressen oder Schleudern wird eine weitere Anreicherung bis auf 40—50% erzielt. Der wichtigste Begleiter dieses Rohanthracens II ist das *Carbazol*, das nach GRAEBE¹ durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in *Carbazol-kalium* übergeführt wird, welches bei der anschließenden Destillation im Vakuum zurückbleibt. Zahlreiche Lösungsmittel sind zur weiteren Reinigung des Anthracens durch Krystallisation empfohlen worden. Unter ihnen scheint ein Gemisch von *Pyridinbasen* den Vorzug zu verdienen.

Will man ganz reines Anthracen für wissenschaftliche, insbesondere spektrographische Zwecke darstellen, so geht man am besten vom synthetischen Anthrachinon aus, das man mit Zinkstaub und Ammoniak² oder durch die Zinkstaubschmelze³ zum Anthracen reduziert.

Eigenschaften. Reines Anthracen bildet farblose, monokline Tafeln, die bei 218° (korr.) schmelzen. Der Siedepunkt des Anthracens wird mit 340° angegeben. Es ist sehr leicht sublimierbar und zeigt im festen sowie im gelösten Zustand eine violette *Fluorescenz*, die schon durch geringe gelbe Verunreinigungen mit „*Chrysogen*“ (Tetracen, Naphthacen) völlig ausgelöscht wird. In Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform, Eisessig und Petroläther ist Anthracen im Gegensatz zum isomeren Phenanthren nur mäßig löslich, gut löslich ist es in aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol oder Xylol und in Nitrobenzol und Pyridin. *Absorptionsspektrum* s. Abb. 28.

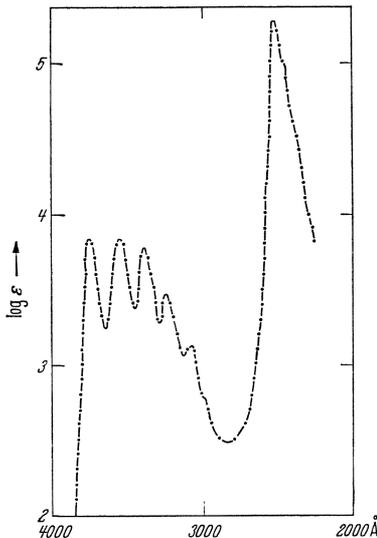


Abb. 28. Absorptionsspektrum des Anthracens in Alkohol nach E. CLAR: B. 65, 506 (1932). Lage der Banden in Å: 3745, 3545, 3380, 3290; 3080; 2515.

Anthracen hat eine große Neigung zur Bildung von Molekülverbindungen. Am bekanntesten ist die mit *Pikrinsäure* $F = 139^\circ$. Auch mit *Trinitrobenzol*, *Pikrylchlorid*, *Styphninsäure* und *Dinitroanthrachinon* entstehen *Molekülverbindungen*.

Additions- und Substitutionsreaktionen. In ätherischer Lösung lagert Anthracen erst ein, dann zwei Atome Natrium, unter Bildung des blauen, sehr oxydablen *9.10-Dinatrium-9.10-dihydroanthracens I*⁴ an.

Mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor unter Druck oder in siedendem Äthyl- oder Amylalkohol wird Anthracen durch Natrium zum

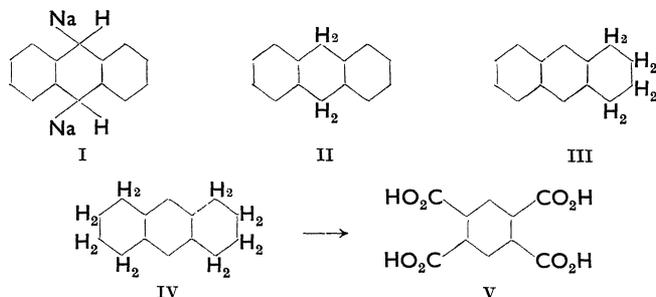
¹ GRAEBE: A. 202, 22 (1880).

² v. PERGER: J. pr. (2) 23, 146 (1881).

³ CLAR, E.: B. 72, 1645 (1939).

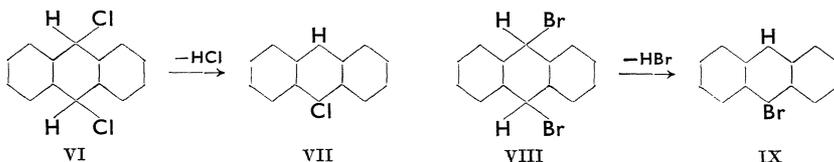
⁴ SCHLENK, APPENRODT u. THAL: B. 47, 479 (1914).

9.10-Dihydroanthracen II hydriert¹. Bei der weiteren Hydrierung mit Nickel und Wasserstoff springen die beiden *meso-H-Atome* in einen Seitenkern und es bildet 1.2.3.4-Tetrahydroanthracen III². Nach K. FRIES und K. SCHILLING³ können bei der katalytischen Hydrierung Tetrahydro- und Oktahydro- IV neben Dihydroanthracen auch direkt aus Anthracen entstehen, ohne vorherige Bildung von Dihydroanthracen.



Oktahydroanthracen IV gibt als echtes Benzolderivat bei der Oxydation Pyromellithsäure V. Die katalytische Hydrierung, die im Endergebnis Perhydroanthracen liefert, scheint auch zur Bildung von Hexahydro- und Decahydroanthracen unsicherer Konstitution zu führen⁴.

Die Einwirkung von Chlor oder Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Anthracen ergibt Anthracen-9.10-dichlorid bzw. -dibromid VI und VIII. Das Chlorderivat ist sehr unbeständig und geht leicht in 9-Chloranthracen VII über unter Abspaltung von Chlorwasserstoff⁵.



Auch das Dibromderivat spaltet leicht Bromwasserstoff ab und liefert beim Erwärmen 9-Bromanthracen IX. Die beiden Monohalogenverbindungen vermögen nochmals Halogen in derselben Weise zu addieren und geben bei nochmaliger Halogenwasserstoffabspaltung 9.10-Dichlor- bzw. 9.10-Dibromanthracen⁶. Mit Sulfurylchlorid kann

¹ GRAEBE u. LIEBERMANN: B. **1**, 186 (1868); B. **9**, 1202 (1876); A. **212**, 5 (1882). — BAMBERGER u. LODTER: B. **20**, 3073 (1887). — WIELAND: B. **45**, 492 (1912).

² SCHROETER: B. **57**, 2003 (1924).

³ FRIES, K., u. K. SCHILLING: B. **65**, 1494 (1932).

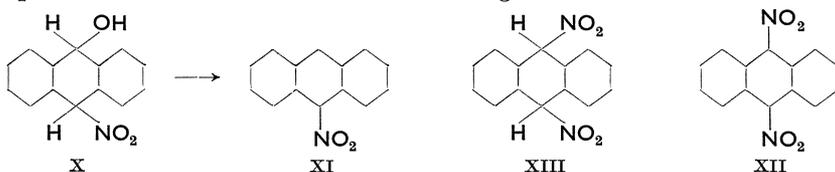
⁴ GODCHOT: C. r. **139**, 604 (1904); **141**, 1028 (1905); Bl. (4) **1**, 724 (1907). — IFATLEW, JACOWLEW u. RAKITIN: B. **41**, 996 (1908). — SCHROETER: B. **57**, 2005 (1924). — v. BRAUN u. BAYER: B. **58**, 2680 (1925).

⁵ PERKIN: Ch. N. **34**, 145 (1876); Bl. (2) **27**, 464 (1877). — E. DE BARRY BARNETT u. J. W. COOK: Soc. **125**, 1084 (1924).

⁶ GRAEBE u. LIEBERMANN: A. (Suppl.) **7**, 274 (1870). — K. H. MEYER u. ZAHN: A. **396**, 166 (1913).

ebenfalls leicht *9.10-Dichloranthracen* erhalten werden¹. Bei 100° in Nitrobenzol entsteht damit *2.9.10-Trichloranthracen*¹, das auch durch weitere Chlorierung mit Chlor aus Dichloranthracen über Additionsverbindungen gewonnen werden kann². Mit Antimonpentachlorid werden schließlich *Hexa-, Hepta- und Oktachloranthracen* dargestellt³.

Salpetersäure wirkt auf Anthracen in Eisessig unter Bildung des sehr unbeständigen *Nitro-dihydroanthranols* X, das leicht Wasser abspaltet und in *9-Nitro-anthracen* XI übergeht⁴.



9.10-Dinitroanthracen XII entsteht durch Anlagerung von NO₂ an *Nitroanthracen* XI und Abspaltung von HNO₂⁵. Anlagerung von Stickstoffdioxid an Anthracen führt zu XIII⁵.

Anthracen ist sehr leicht sulfurierbar⁶. Die Sulfurierung in Eisessig mit Chlorsulfonsäure oder Oleum gibt 50% α - und 30% β -Säure und *Disulfonsäuren*⁷. In Gegenwart von Pyridin und Chlorsulfonsäure bildet sich fast nur die α -Säure. Energischere Sulfurierung liefert *1.5- und 1.8-Disulfonsäure*^{6, 8}. Es ist merkwürdig, daß bei der Sulfurierung die sonst sehr reaktionsfähigen *meso*-Stellungen des Anthracens nicht angegriffen werden. Möglicherweise erfolgt auch dort der primäre Angriff der Reaktion, und die Sulfonsäuregruppe wandert in zweiter Phase erst in den Seitenkern ab. Dafür könnte die hohe Reaktivität der Sulfonsäuregruppe in der *Anthracen-9-sulfonsäure* sprechen, die aus *9-Nitroanthracen* und Natriumsulfit⁹ dargestellt werden kann. *Anthracen-9.10-disulfonsäure* wird aus *9.10-Dichloranthracen* beim Erhitzen mit Natriumsulfitlösung unter Druck erhalten¹⁰.

Der FRIEDEL-CRAFTSSchen *Reaktion* ist Anthracen sehr leicht zugänglich. Unter milden Bedingungen liefert Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid *9-Acethyl-anthracen*, Propionylchlorid gibt

¹ HÖCHST: DRP. 289133, 292356 (1914).

² HAMMERSCHLAG: B. **19**, 1106 (1886). — SCHWARZER: B. **10**, 376 (1877). — HÖCHST: DRP. 283106 (1912). — K. H. MEYER u. ZAHN: A. **396**, 166 (1913).

³ DIEHL: B. **11**, 173 (1878).

⁴ MEISENHEIMER: B. **33**, 3547 (1900); A. **330**, 133 (1904). — DIMROTH: B. **34**, 219 (1901).

⁵ MEISENHEIMER u. CONNERADE: A. **330**, 141 (1904). — BARNETT, COOK u. GRAINGER: Soc. **121**, 2059 (1922).

⁶ LINKE: J. pr. (2) **11**, 227 (1875). — LIEBERMANN: B. **8**, 246 (1875); **11**, 1610 (1878).

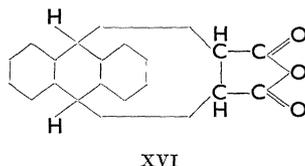
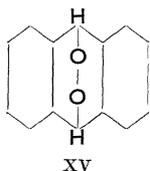
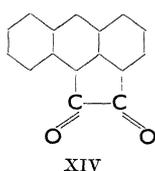
⁷ BAYER: DRP. 251695 (1911). — BATTEGAY u. BRANDT: Bl. (4) **31**, 910 (1922).

⁸ Soc. St. Denis: DRP. 76280 (1893). — BATTEGAY u. BRANDT: Bl. (4) **33**, 1667 (1923).

⁹ MARSCHALK, CH., u. N. OUROUSSOFF: Bl. (5) **2**, 1216 (1935).

¹⁰ MINAJEW, W., u. B. FEDOROW: J. russ. physik.-chem. Ges. **61**, 143; C. **1929 II**, 883.

*9-Propionyl-anthracen*¹. Unter etwas energischeren Bedingungen erhält man ein Gemisch von *1-* und *2-Acethyl-anthracen*². Mit Benzoylchlorid werden *9-Benzoyl-anthracen* und *9.10-Dibenzoylanthracen* dargestellt³. Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid liefern bei der Einwirkung auf Anthracen *9-Anthroyl-o-benzoesäure*⁴, Bernsteinsäureanhydrid gibt bei dieser Reaktion ein Gemisch, aus dem sich *2-Anthroyl-propionsäure* abscheiden läßt⁵. Mit Oxalychlorid entsteht *Aceanthrenchinon XIV* neben *9-Anthroensäure*⁶. Das *9-Anthroylchlorid* kann auch mit Phosgen allein beim Erhitzen auf 180° erhalten werden⁷. *Anthracen-9-aldehyd* bildet sich aus Anthracen, Formyl-methylanilin und Phosphoroxchlorid⁸.



Bei Bestrahlung gibt Anthracen mit Sauerstoff ein *Photooxyd XV*⁹. Die Bildung solcher Peroxyde ist bei vielen Anthracenderivaten beobachtet worden. Unter diesen ist das *Photooxyd* des *9.10-Diphenyl-anthracens* erwähnenswert, das beim Erwärmen seinen Sauerstoff fast quantitativ wieder abgibt⁹.

Ein sehr wichtiges Additionsprodukt ist das von Anthracen mit *Maleinsäure-anhydrid* XVI, das sehr leicht beim Erwärmen der Komponenten mit oder ohne Lösungsmittel entsteht¹⁰. Diese Reaktion ist typisch für Kohlenwasserstoffe, die wenigstens drei linear kondensierte Benzolkerne und freie *meso*-Stellungen enthalten. Bei besetzten *meso*-Stellungen wird die Reaktion je nach den Substituenten im verschiedenen Grade erschwert¹¹.

Mit *p-Benzochinon* bildet sich eine dem Produkt mit Maleinsäureanhydrid entsprechende Additionsverbindung XVII¹².

Schon seit dem Anfang der Anthracenchemie ist ein Dimeres des Anthracens bekannt, das als *Dianthracen* (Para-anthracen) bezeichnet

¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 289585 (1927); C. **1928 II**, 1036.

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 633071 (1927); C. **1928 I**, 2209.

³ PERRIER: B. **33**, 816 (1900). — LIPPMAUN u. Mitarbeiter: B. **32**, 2249 (1899); **33**, 3086 (1900); **34**, 2766 (1901). — COOK: Soc. **1926**, 1282, 1677.

⁴ HELLER u. SCHÜLKE: B. **41**, 3627 (1908). — HELLER: B. **45**, 665 (1912).

⁵ FIESER, L. F., u. M. A. PETERS: Am. Soc. **54**, 4347 (1932).

⁶ LIEBERMANN u. ZSUFFA: B. **44**, 208 (1911).

⁷ GRAEBE u. LIEBERMANN: B. **2**, 678 (1869); A. **161**, 121 (1872).

⁸ I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 648069 (1928); C. **1929 I**, 2826.

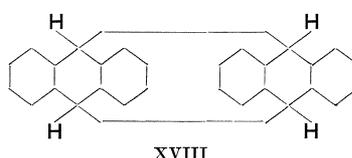
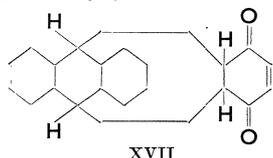
⁹ Literaturzusammenstellung bei DUFRAISSE: Bl. (5) **6**, 422 (1939).

¹⁰ CLAR, E.: B. **64**, 1682 (1931). — DIELS u. ALDER: A. **486**, 191 (1931). — E. CLAR: B. **64**, 2194 (1931). — Vgl. I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 639359 (1927); C. **1928 II**, 2286.

¹¹ CLAR, E.: B. **64**, 2194 (1931); **65**, 503, 1411, 1521 (1932).

¹² CLAR, E.: B. **64**, 1676 (1931).

wird und entsteht, wenn Lösungen von Anthracen belichtet werden¹. Diese Dimerisierung wird auch bei einigen Anthracenderivaten beobachtet². Die chemische Synthese des *Dianthracens* ist bisher nicht gelungen. Die von LINEBARGER³ aufgestellte Formel XVIII ist am wahrscheinlichsten.



Homologe. Über die große Anzahl von Methylhomologen des Anthracens gibt die folgende Tabelle Auskunft.

Stellung der Methyl-Gruppen	Schmelzpunkte in der Reihenfolge der Autoren	Literatur
1-Methyl-	85—86°, 86°	FISCHER u. SAPPER: J. pr. (2) 83 , 201. — v. BRAUN u. BAYER: B. 59 , 914
2-Methyl-	203°, 202°, 203—204°, 204,5°, 206-207°, 207°	FISCHER: J. pr. (2) 79 , 558. — KRÄMER u. a.: B. 23 , 3272. — BÖRNSTEIN, B. 15 , 1821. — GRESLY: A. 234 , 238. — LAVAUX: A. ch. (8) 20 , 445. — SCHOLL: Mh. Chem. 32 , 237. — LIMPRICHT u. WIEGAND, A. 311 , 181
9-Methyl-	79—80°, 81,5°	KROLLPFEIFFER u. BRANSCHIED: B. 56 , 1617. — SIEGLITZ u. MARX: B. 56 , 1619
1.2-Dimethyl-	85,5—86°	BADGER, COOK u. GOULDEN: Soc. 1940 , 16
1.3-Dimethyl-	83°, 85°, 82°	v. BRAUN u. BAYER, B. 59 , 914. — ELBS: J. pr. (2) 41 , 15. — BARNETT u. HEWETT: B. 64 , 1572
1.4-Dimethyl-	74°, 63°, 76°	v. BRAUN u. BAYER: 59 , 914. — ELBS: J. pr. (2) 41 , 28. — BARNETT u. LOW: B. 64 , 49
2.3-Dimethyl-	246°, 238°, 252°	ELBS u. EURICH: J. pr. (2) 41 , 5. — KRAEMER u. a.: B. 23 , 3273. — BARNETT u. MARRISON: B. 64 , 535
1.5-Dimethyl-	139—140°	HAWORTH u. SHELDRIK: Soc. 1934 , 1950
1.8-Dimethyl- (?)	86°	LAVAUX: C. r. 139 , 976
2.6-Dimethyl-	244,5°, 243°, 243—244°, 242—243°	LAVAUX: C. r. 139 , 976. — SEER: Mh. Chem. 32 , 157. — ANSCHÜTZ: A. 235 , 319. — FLUMIAN, Mh. Chem. 45 , 43
2.7-Dimethyl-	231—232°, 240°, 241°	F. MAYER u. GÜNTHER: B. 63 , 1455. — I. G. Farbenind. E. P. 251 270. — MORGAN u. COULSON: Soc. 1929 , 2203
2.9-Dimethyl-	85°	BARNETT u. GOODWAY: Soc. 1929 , 1754
3.9-Dimethyl-	85°	BARNETT u. GOODWAY: Soc. 1929 , 1754
9.10-Dimethyl-	178—179°, 181°	ANSCHÜTZ: A. 235 , 305. — BARNETT u. MATTHEWS: B. 59 , 1437

¹ FRITZSCHE: J. pr. (1) **101**, 337 (1867); **106**, 274 (1869). — ELBS: J. pr. (2) **44**, 467 (1891). — ORNDORFF u. CAMERON: Am. Soc. **17**, 670 (1895). — LINEBARGER: Am. Soc. **14**, 599 (1892).

² ORNDORFF u. MEGRAV: Am. Soc. **22**, 152 (1899). — FISCHER u. ZIEGLER: J. pr. (2) **86**, 289 (1912).

³ LINEBARGER, Am. Soc. **14**, 597 (1892).

(Fortsetzung.)

Stellung der Methyl-Gruppen	Schmelzpunkte in der Reihenfolge der Autoren	Literatur
1.2.4-Trimethyl-	243°, 244°, 236°	GRESLY: A. 234 , 239. — ELBS: J. pr. (2) 41 , 1. — WENDE: B. 20 , 868
1.3.6-Trimethyl-	222°, 232°	ELBS: J. pr. (2) 41 , 142. — I. G. Farbenind.: DRP. 481819.
1.3.10-Trimethyl-	100°	BARNETT u. HEWETT: B. 64 , 1572
1.4.6-Trimethyl-	226°, 227°, 227°	I. G. Farbenind.: E. P. 251270. — ELBS: J. pr. (2) 35 , 482. — I. G. Farbenind.: DRP. 481819
1.4.9-Trimethyl-	81°	BARNETT u. LOW: B. 64 , 49
2.3.6-Trimethyl-	255°	MORGAN u. COULSON: Soc. 1929 , 2551
2.3.9-Trimethyl-	125°	BARNETT u. MORRISON: B. 64 , 535
1.3.5.7-Tetramethyl-	162—162°, 163—164°	FRIEDEL u. CRAFTS: A. ch. (6) 11 , 268. — SEER: Mh. Chem. 33 , 33
1.3.6.8-Tetramethyl-	280°, 280°, 281—283°	DEWAR u. JONES: Soc. 85 , 218. — ANSCHÜTZ: A. 235 , 174. — SEER: Mh. Chem. 33 , 33
2.3.6.7-Tetramethyl-	301°, 299°	MORGAN u. COULSON: Soc. 1931 , 2323. — BARNETT, GOODWAY u. WATSON: B. 66 , 1876
1.2.3.4.5.6.8- oder 1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-	etwa 220°	FRIEDEL u. CRAFTS: A. ch. (6) 11 , 273

Diese Methylhomologen können durch die oben beschriebenen Synthesen des Anthracens unter Verwendung entsprechender Methyl-derivate dargestellt werden. Einige von ihnen befinden sich im Teer und Tieftemperaturteer. *meso*-Alkyl- und Aryl-anthracene können durch Grignardierung von Anthrachinon oder Anthron gewonnen werden¹. *9,9'*-*Bianthryl* wird durch Reduktion von Anthron dargestellt².

Oxydation. Die Oxydation des Anthracens erfolgt sehr leicht und quantitativ und führt zu *Anthrachinon* XIX, das weiterer Oxydation widersteht. Es sind sehr viele Oxydationsmittel in Anwendung gebracht worden. Die technisch wichtigsten sind: Die Oxydation in wäßriger Suspension mit *Chromsäure*, die *elektrolytische Oxydation*, wobei das Oxydationsmittel elektrolytisch regeneriert wird und die *katalytische Oxydation mit Luft*, Sauerstoff oder feuchter Kohlensäure bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines *Vanadin-* oder *Molybdänkontaktes*.

Eine interessante Synthese des Anthrachinons ist von DIELS und ALDER³ ausgearbeitet worden. Sie besteht in der doppelten Anlagerung von *Butadien* an *p-Benzochinon*, zum *Oktahydro-anthrachinon* XX, das leicht zu Anthrachinon oxydiert werden kann.

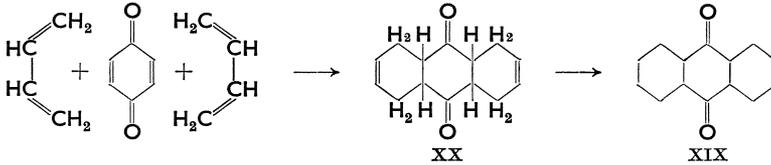
Eine ähnliche Synthese konnten die Autoren auch mit *1,4-Naphthochinon* und *Butadien* durchführen, die ebenfalls Anthrachinon ergibt.

¹ HALLER u. GUYOT: C. r. **138**, 327, 1253 (1904). — BARNETT u. MATTHEWS: B. **59**, 1438 (1926). — SIEGLITZ u. MARX: B. **56**, 1619 (1923).

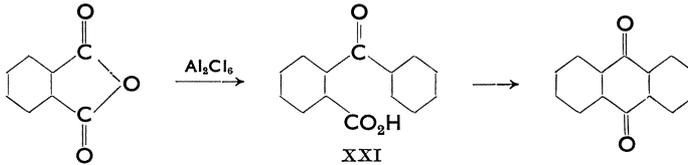
² CLAR, E.: B. **65**, 518 (1932).

³ DIELS, O., u. K. ALDER: A. **460**, 98 (1928); B. **62**, 2337 (1929).

Eine andere *Diensynthese* von Anthrachinon aus *Aroylacrylsäuren* und *Dienen* ist von L. F. FIESER und M. FIESER beschrieben worden¹.



Technisch wichtig ist die Darstellung des Anthrachinons aus *Phthalanhydrid* und *Benzol* in Gegenwart von Aluminiumchlorid über *Benzoylbenzoesäure* XXI, die mit Schwefelsäure Anthrachinon gibt².



Sie ist in zahlreichen Variationen ausgeführt worden.

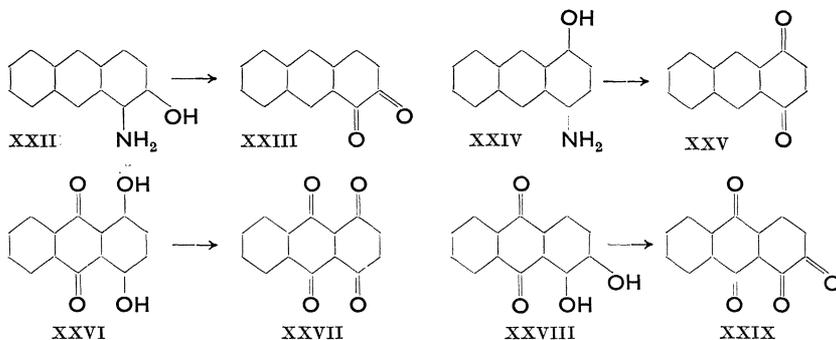
Das sehr beständige Anthrachinon hat eine sehr große Bedeutung als Ausgangsmaterial in der Farbenindustrie. Hier muß auf die umfangreiche Literatur der Farbenchemie verwiesen werden. Nur die Hauptwege der Farbstoffsynthesen seien hier angedeutet:

1. Anthrachinon → Anthron → Benzanthron → Violanthrone und Dibenzpyrenchione.
2. Anthrachinon → Anthrachinon-2-sulfonsäure oder 2-Chloranthrachinon aus Phthalanhydrid und Chlorbenzol → 2-Amino-anthrachinon → Indanthrene und Algoldfarbstoffe.
3. Anthrachinon-2-sulfonsäure → Alizarinfarbstoffe.
4. Anthrachinon → Chinizarin → Chinizarinfarbstoffe.
5. Anthrachinon → Anthrachinon-1-sulfonsäure → 1-Oxy-anthrachinonfarbstoffe.
6. Anthrachinon → Anthrachinon-1.5-disulfonsäure → Anthrarufinfarbstoffe.
7. Anthrachinon → Anthrachinon-1.8-disulfonsäure → Chryszazinfarbstoffe.
8. Anthrachinon-1-sulfonsäure → 1-Aminoanthrachinonfarbstoffe.
9. Anthrachinon-1.5-disulfonsäure → 1.5-Diamino-anthrachinonfarbstoffe.
10. Anthrachinon-1.8-disulfonsäure → 1.8-Diamino-anthrachinonfarbstoffe,
11. Anthrachinon → Dinitroanthrachinon → Anthracenblau- und Derivate.
12. 2-Methylanthrachinon → 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl- → Pyranthron.

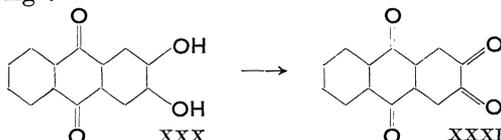
¹ FIESER, L. F., u. M. FIESER: Am. Soc. **57**, 1679 (1935).

² FRIEDEL u. CRAFTS: C. r. **86**, 1370 (1878). — HELLER u. SCHÜLKE: B. **41**, 3627 (1908).

1,2-Anthrachinon XXIII wird durch Oxydation aus 2-Oxy-1-aminoanthracen XXII und 1,4-Anthrachinon XXV aus 1-Oxy-4-aminoanthracen XXIV erhalten¹. Auch einige Anthra-polychinone sind bekannt. 1,4,9,10-Anthradichinon (Chinizarinchinon) XVII wird aus Chinizarin XXVI mit Bleidioxyd oder Bleitetraacetat in Benzol bzw. Eisessig dargestellt².



1,2,9,10-Anthradichinon XXIX wird auf dieselbe Weise aus Alizarin XXVIII erhalten²; ebenso XXXI aus XXX³. Anthratrichinone sind sehr unbeständig².



Biochemisches Verhalten. Biochemisch wird Anthracen zu *Dioxydihydro-anthracen* abgebaut, und zwar im Organismus des Kaninchens zur rechtsdrehenden und im Organismus der Ratte zur linksdrehenden Modifikation⁴.

2. Tetraphen.



1,2-Benzanthracen. Naphthanthracen.

Tetraphen (Naphthanthracen) II wurde zuerst von ELBS⁵ durch Reduktion des *Tetraphen-7,12-chinons* I, das aus Phthalanhydrid und

¹ LAGODZINSKI: B. **28**, 1422 (1895); A. **342**, 65 (1905); B. **39**, 1717 (1906). — DIENEL: B. **39**, 930 (1906).

² LESSER: B. **47**, 2526 (1914). — DIMROTH u. SCHULTZE: A. **411**, 345 (1916). — DIMROTH, FRIEDEMANN u. KÄMMERER: B. **53**, 481 (1920). — DIMROTH u. HILCKEN: B. **54**, 3050 (1921).

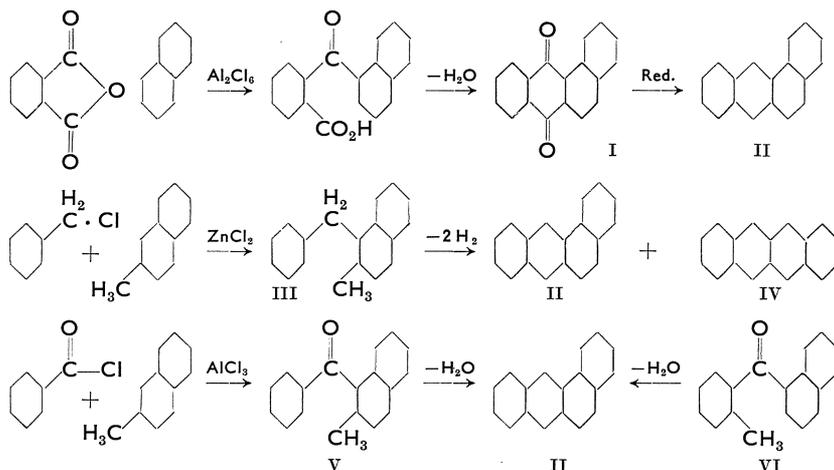
³ TANAKA: C. **1925 I**, 1427.

⁴ BOYLAND, E., u. A. A. LEVI: Biochemical J. **29**, 2679 (1935).

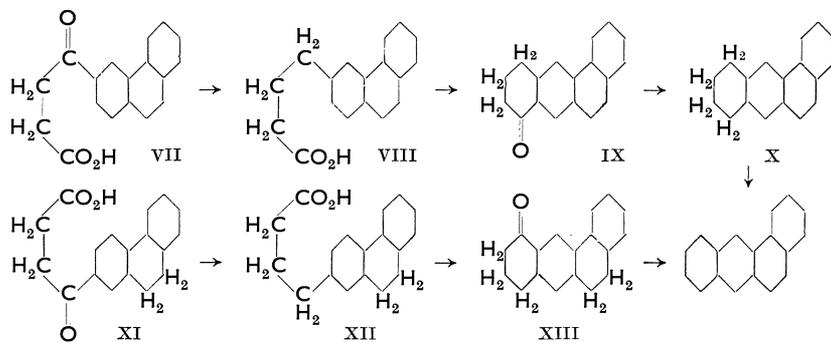
⁵ ELBS: B. **19**, 2209 (1886). — GABRIEL u. COLMAN: B. **33**, 446 (1900). — GRAEBE: A. **340**, 254 (1905). — HELLER u. SCHÜLKE: B. **41**, 3627 (1908).

Naphthalin gewonnen wird, mit Ammoniak und Zinkstaub erhalten. Dieses Verfahren ist auch heute noch das einfachste.

Durch Zinkstaubdestillation von I stellte es GRAEBE¹ dar. DZIEWÓNSKI und RITT² ließen Benzylchlorid auf 2-Methylnaphthalin in Gegenwart von Chlorzink einwirken und destillierten das erhaltene 1-Benzyl-2-methyl-naphthalin III über Zinkstaub. Dabei wird aber durch Umlagerung auch etwas Tetracen (Naphthacen) IV gebildet, das vermieden wird, wenn man vom 1-Benzoyl-2-methyl-naphthalin V ausgeht³, das leicht aus 2-Methyl-naphthalin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten wird³. Eine ähnliche Bildungsweise ist die aus *o*-Toluyl-naphthalin VI⁴.



Vom Phenanthren aus haben R. D. HAWORTH und C. R. MAVIN⁵ Tetraphen aufgebaut. Die Einwirkung von *Bernsteinsäure-anhydrid* auf



¹ GRAEBE: A. **340**, 254 (1905).

² DZIEWÓNSKI u. RITT: Bl. Int. Acad. Polon. Sc. Lettres, A. **1927**, 181.

³ MAYER, FR., u. A. SIEGLITZ: B. **55**, 1852 (1922).

⁴ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 251270 (1926); C. **1928 II**, 1820. — L. F. FIESER u. E. M. DIETZ: B. **62**, 1827 (1929).

⁵ HAWORTH, R. D., u. C. R. MAVIN: Soc. **1933**, 1012.

Phenanthren mittels Aluminiumchlorid ergibt neben Isomeren die *Keton-säure* VII, deren Reduktion zu VIII, Ringschluß zu IX, Reduktion zu X und Dehydrierung *Tetraphen* liefert.

Auch Ringschluß der Säure XI gibt über XII und XIII *Tetraphen*¹. COOK und HEWETT² grignardierten *2-Decalon* mit β -Phenyläthyl-magnesiumchlorid. Durch Dehydratisierung bildet sich aus dem *Carbinol* XIV, das mit Aluminiumchlorid den Ringschluß zu XV eingeht, welches mit Selen zu *Tetraphen* dehydriert werden kann. Über eine andere Bildungsweise eines *Tetraphenderivates* als Nebenprodukt s. S. 168.

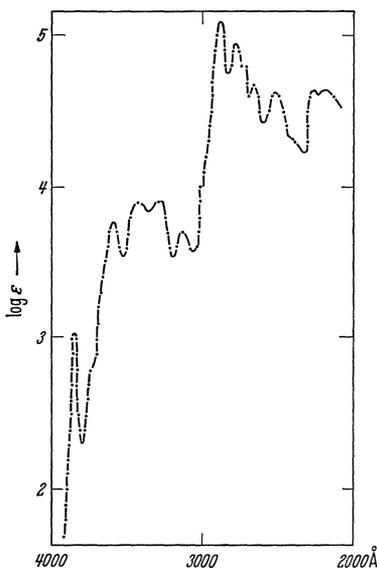
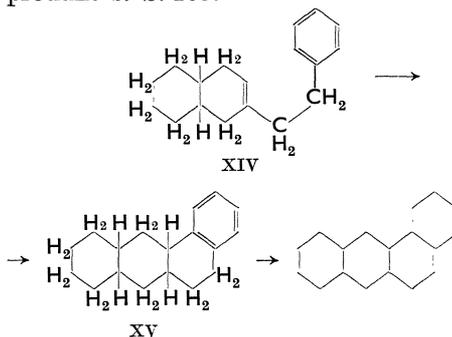


Abb. 29. Absorptionsspektrum des *Tetraphens* in Benzol ab 2750 Å in Alkohol nach E. CLAR: B, 65, 507 (1932). Lage der Banden in Å: 3850; 3590, 3440, 3290, 3160; 2900, 2800 (in Benzol) 2670, 2540; 2270, 2220 (in Alkohol).

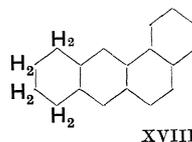
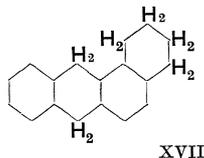
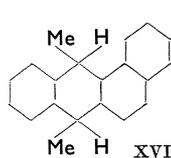


COOK, HEWETT und HIEGER³ isolierten *Tetraphen* aus der *Chrysenfraktion* des *Steinkohlenteers*, indem sie die Fähigkeit des *Tetraphens* sich mit *Maleinsäure-anhydrid* zu verbinden (s. unten) benützten.

Eigenschaften. Reines *Tetraphen* bildet farblose Blätter vom Schmelzpunkt 158—159°, die in organischen Lösungsmitteln ziemlich gut löslich sind.

Es bildet ein *Pikrat* im Verhältnis 1:1, das bei 141,5 bis 142,5° schmilzt^{4,5}. Es gibt ferner Molekülverbindungen mit *Styphninsäure*, *Antimonpentachlorid*⁵ und *2.7-Dinitroanthrachinon*⁶. *Absorptionsspektrum* s. Abb. 29.

Additions- und Substitutionsreaktionen. *Tetraphen* addiert Natrium oder Litium unter Bildung der Verbindung XVI, die bei der Hydrolyse



¹ BURGER, H., u. E. MOSETTIG: Am. Soc. 59, 1302.

² COOK u. HEWETT: Soc. 1934, 370.

³ COOK, HEWETT u. HIEGER: Soc. 1933, 397.

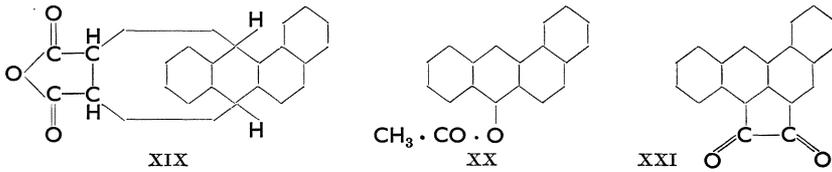
⁴ COOK, Soc. 1931, 2524.

⁵ BRASS u. FANTA: B. 69, 1 (1936).

⁶ COOK u. LAWRENCE: Soc. 1937, 817.

7.12-Dihydro-tetraphen gibt¹. Mit Natrium in Amylalkohol bildet sich die Hexahydroverbindung XVII, während die katalytische Hydrierung mit Platinoxyd zu XVIII führt². Andere Hydroderivate entstehen bei den obenerwähnten Synthesen.

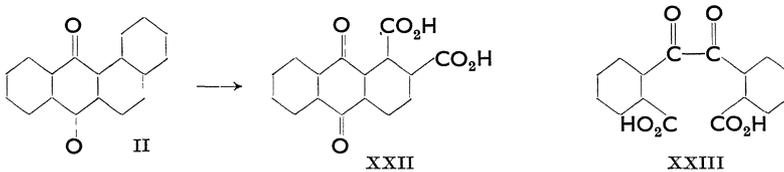
Tetraphen addiert *endocyclisch Maleinsäure-anhydrid* unter Bildung von XIX. Die Reaktion geht etwas schwerer als beim Anthracen und anderen sehr reaktiven Anthracenen, weshalb sie zur Reinigung von Tetraphen dienen kann³. Mit Bleitetraacetat in Eisessig entsteht das Acetat XX⁴. Auch diese Reaktion geht schwerer als bei reaktiveren Anthracenen, sie kann daher ebenso wie die *chromatographische Adsorptionsanalyse* zur Reinigung verwendet werden⁵.



Die Einwirkung von Acetanhydrid und Aluminiumchlorid auf *Tetraphen* liefert fünf verschiedene *Monoacetyltetraphene*⁶. Mit Oxalylehlorid und Aluminiumchlorid bilden sich die *12-Carbonsäure* und das *Benzocaceanthrenchinon XXI*⁷. Methylformanilid und Phosphoroxychlorid geben *Tetraphen-7-aldehyd*⁸. Tetraphen kuppelt wie andere krebserregende Kohlenwasserstoffe mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid⁹.

Oxydation. Die *Oxydation* des *Tetraphens* mit Natriumdichromat in Eisessig führt zunächst zum *Tetraphen-7.12-chinon I*¹⁰, das aber wohl fast immer durch die Phthalanhydridsynthese mit Naphthalin dargestellt wird.

Die weitere Oxydation mit saurem Permanganat liefert *Anthrachinon-1.2-dicarbonensäure XXII*¹¹, während in alkalischer Lösung mehr *Diphthalylsäure XXIII* und aus dieser dann weiter *Phthalsäure* entsteht¹².



¹ BACHMANN, W. E.: J. org. Chemistry **1**, 347 (1936).

² FIESER, L. F., u. E. B. HERSHBERG: Am. Soc. **59**, 2502 (1937).

³ CLAR, E.: B. **65**, 519 (1932).

⁴ FIESER, L. F., u. E. B. HERSHBERG: Am. Soc. **60**, 1893 (1938).

⁵ WINTERSTEIN u. SCHÖN: H. **230**, 146 (1934).

⁶ COOK u. HEWETT: Soc. **1933**, 1408.

⁷ DANSI, A.: Gazz. chim. ital. **67**, 85 (1937).

⁸ FIESER, L. F., u. J. L. HARTWELL: Soc. **60**, 2555 (1938). — Weitere meso-substituierte Derivate des Tetraphens s. G. M. BADGER u. J. W. COOK: Soc. **1940**, 409.

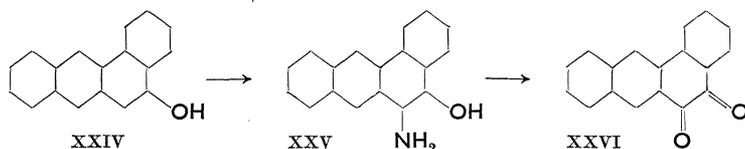
⁹ FIESER, L. F., u. W. P. CAMPBELL: Am. Soc. **60**, 1142 (1938).

¹⁰ GRAEBE: A. **340**, 259 (1905).

¹¹ SCHOLL u. SCHWINGER: **44**, 2992 (1911). — SCHOLL: DRP. 241624; 243077.

¹² GRAEBE u. PETER: A. **340**, 257 (1905).

Tetraphen-7.12-chinon ist im Handel als gelber Küpenfarbstoff unter dem Namen *Siriusgelb G* bekannt. *Tetraphen-5.6-chinon* XXVI wurde von L. F. FIESER und E. M. DIETZ¹ aus *5-Oxytetraphen* XXIV dargestellt, indem sie es zuerst mit *p*-Nitrobenzol-diazoniumsulfat kuppelten, anschließend den erhaltenen Azofarbstoff zum Amin XXV reduzierten und dieses mit Chromsäure zum *Tetraphen-5.6-chinon* XXVI oxydierten. Es hat von allen bekannten, unsubstituierten o-Chinonen das niedrigste Reduktionspotential (vgl. S. 45).



Homologe und biochemische Wirkung. *Tetraphen* (1.2-Benzanthracen) ist *sehr schwach cancerogen* wirksam. Durch geeignete Substitution kann die Aktivität bis zu den höchsten Graden gesteigert werden (vgl. S. 66, 69). Aus diesem Grunde werden die Homologen am besten gemeinsam mit der biochemischen Wirkung behandelt. Alle 12 Monomethyl-tetraphene sind bekannt:

Methyl-tetraphene.

Stellung der Methyl-Gruppen, in Klammer für 1.2-Benzanthracen	Schmelzpunkt	Aktivität	Literatur
1- (1'-)	138°, 135,5°		COOK u. ROBINSON: Soc. 1938 , 505. — W. E. BACHMANN u. R. O. EDGERTON: Am. Soc. 62 , 2550 (1940)
2- (2'-)	150°		COOK: Soc. 1932 , 456
3- (3'-)	160°		COOK: Soc. 1932 , 456
4- (4'-)	194°	(+)	COOK, ROBINSON, GOULDEN: Soc. 1937 , 393
5- (3-)	155°		COOK: Soc. 1930 , 1087
6- (4-)	125°		COOK: Soc. 1933 , 1592. — FIESER u. PETERS: Am. Soc. 54 , 3742
7- (10-)	140°	+	COOK, ROBINSON, GOULDEN: Soc. 1937 , 393. — FIESER u. NEWMAN: Am. Soc. 58 , 2376 (1936)
8- (5-)	158°	+	FIESER u. PETERS: Am. Soc. 54 , 3742 (1932). — COOK: Soc. 1933 , 1592.
9- (6-)	151°	+	COOK: Soc. 1932 , 456
10- (7-)	182°		COOK: Soc. 1932 , 456
11- (8-)	107°, 114°, 118°		COOK u. ROBINSON: Soc. 1938 , 505. — FIESER, JOHNSON: Am. Soc. 61 , 168
12- (9-)	138°	+	COOK, ROBINSON, GOULDEN: Soc. 1937 , 393. — NEWMAN: Am. Soc. 59 , 1003 (1937)
Methylen-tetraph. 1.12- (1'.9-)	120—121°		FIESER u. CASON: Am. Soc. 62 , 432, 1293 (1940)

Dimethyl-tetraphene.

1.7- (1'.10-)	124—125°	?	FIESER u. SELIGMAN: Am. Soc. 60 , 170
2.9- (2'.6-)	164°		COOK: Soc. 1932 , 456

¹ FIESER, L. F., u. E. M. DIETZ: Am. Soc. **51**, 3141 (1929); **53**, 1128 (1931).

Dimethyl-tetraphene (Fortsetzung).

Stellung der Methyl-Gruppen, in Klammer für 1.2-Benzanthracen	Schmelzpunkt	Aktivität	Literatur
2.10. (2'.7-)	236°		COOK, Soc. 1932 , 456
3.9. (3'.6-)	186—187°		COOK: Soc. 1932 , 456
3.10. (3'.7-)	189—190°		COOK: Soc. 1932 , 456
5.9. (3.6-)	124°		I. G. Farbenind.: DRP. 481819
5.12. (3.9-)	93—93,5°		FIESER u. SELIGMAN, Am. Soc. 61 , 136
6.7. (4.10-)	114—114,4°		FIESER u. JONES, Am. Soc. 60 , 1940
6.12. (4.9-)	75,1—75,5°		FIESER u. JONES, Am. Soc. 60 , 1940
7.8. (5.10-)	147—147,5°	+	FIESER u. NEWMAN: Am. Soc. 58 , 2376
8.9. (5.6-)	187—188°	+	COOK u. HASLEWOOD, Soc. 1934 , 428
8.11. (5.8-)	118°		I. G. Farbenindustrie: DRP. 512403
8.12. (5.9-)	135—135,5°		NEWMAN, Am. Soc. 59 , 1003
9.10. (6.7-)	174°	(+)	COOK, Soc. 1932 , 456

Äthyl-tetraphene.

7. (10-)	113,5—114°		FIESER u. HERSHBERG: Am. Soc. 59 , 1029
8. (5-)	120°	+	COOK, ROBINSON, GOULDEN: Soc. 1936 , 393

Trimethyl-tetraphene.

7.8.12. (5.9.10-)		+	
7.9.12. (6.9.10-)	157—158°		BADGER, COOK, GOULDEN: Soc. 1940 , 16

Tetramethyl-tetraphene.

7.8.9.12. (5.6.9.10-)	132—133°		BADGER, COOK, GOULDEN, Soc. 1940 , 16
-----------------------	----------	--	--

Isopropyl-tetraphene.

5. (3-)	92°		COOK, Soc. 1932 , 456
7. (10-)	94—95°		COOK: Soc. 1932 , 456
8. (5-)	111—112°		COOK u. DE WORMS, Soc. 1939 , 268
9. (6-)	131—132°	+	COOK: Soc. 1932 , 456
10. (7-)	125°		COOK: Soc. 1932 , 456
11. (8-)	95—97,5°		FIESER u. JOHNSON: Am. Soc. 62 , 575 (1940)

n-Propyl-tetraphene.

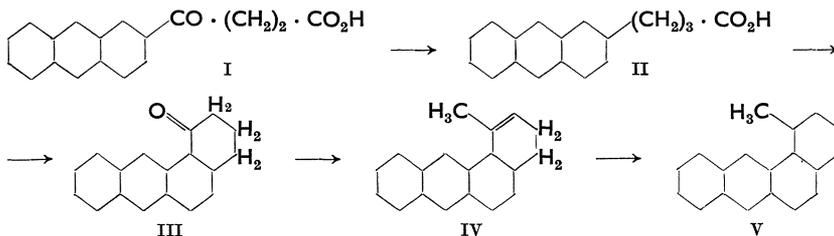
7. (10-)	107—108°		FIESER u. HERSHBERG, Am. Soc. 59 , 1028
8. (5-)	91—91,5°	+	COOK u. HASLEWOOD: Soc. 1935 , 767

Cyclopenteno-tetraphene.

8.9. (5.6-)	199—200°	+	COOK: Soc. 1931 , 499, 2529
9.10 (6.7-)	164—165°	+	COOK: Soc. 1931 , 2529

Die Homologen des Tetraphens sind meist durch Anwendung der oben beschriebenen Darstellungsmethoden gewonnen worden. Ein anderes Verfahren, das auch zur Darstellung des Tetraphens selbst dienen könnte, ist von COOK und ROBINSON¹ verwendet worden. Es besteht in der Synthese der 2-Anthracenoyl- β -propionsäure I aus Anthracen und Phthalanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid. I wird zu II reduziert, dann folgt Ringschluß zu III, Einwirkung von Methylmagnesiumjodid zu IV und Dehydrierung zu V.

¹ COOK u. ROBINSON: Soc. **1938**, 505. — Vgl. COOK, ROBINSON u. ROE: Soc. **1939**, 266. — FIESER u. PETERS: Am. Soc. **54**, 4347 (1932). — BERGMANN u. WEIZMANN: Soc. **1938**, 1243.

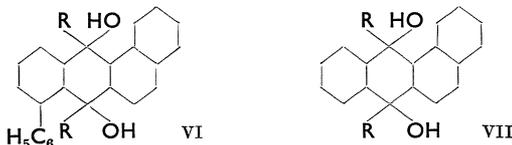


Einige der Homologen des Tetraphens sind noch nicht auf *cancerogene Aktivität* geprüft, so daß die Anzahl der aktiven Kohlenwasserstoffe noch etwas höher sein dürfte. Die *sehr schwache Aktivität des Tetraphens* wird durch Einführung von Alkylgruppen in 8- (5-) Stellung sehr erhöht, z. B. beim Methyl-, Äthyl- und n-Propylderivat. Weniger wirksam ist die 9- (6-) Stellung¹. Eine starke Erhöhung der Wirksamkeit wird von FIESER² den 7- (10-) und 12- (9-) Stellungen zugeschrieben. Nach COOK und KENNAWAY¹ nimmt die Aktivität bei der Substitution ungefähr in folgender Reihe ab: 7- (10-), 8- (5-), 12- (9-), 9- (6-). (Die Ziffern in Klammer beziehen sich auf die Bezifferung für 1.2-Benzanthracen).

meso-Derivate des Tetraphens können durch Grignardierung des *Tetraphenchinons*³ oder eines der beiden *Anthrone* dargestellt werden⁴. 7.12-Diphenyl-tetraphen³ gibt ein *Photooxyd*⁵.

Interessant ist die Bildungsweise von 7- bzw. 12-Methyltetraphen aus o- (1- bzw. 2-Naphthylmethyl)-acetophenon nach CH. K. BRADSHER⁶.

Bemerkenswert ist die *oestrogene Aktivität* einiger *meso*-Derivate des Tetraphens. So ist z. B. VI wirksam, wenn R durch Äthyl- oder Isopropylgruppen ersetzt ist, nicht jedoch bei Methylgruppen. Bei VII sind auch nur Äthyl-, nicht aber Methylgruppen wirksam⁷.



Nach HADDOW und ROBINSON⁸ wird das *Wachstum* von *Impftumoren* durch Tetraphen und einige seiner Methylderivate gehemmt.

¹ COOK, HASLEWOOD, HEWETT, HIEGER, KENNAWAY u. MAYNEORD: Amer. J. Cancer **29**, 222 (1937). — COOK u. KENNAWAY: Amer. J. Cancer **33**, 54 (1938).

² FIESER u. NEWMAN: Am. Soc. **58**, 2376 (1936). — NEWMAN: Am. Soc. **59**, 1003 (1937).

³ CLAR, E.: B. **63**, 112 (1930).

⁴ FIESER u. HERSHBERG: Am. Soc. **59**, 1028 (1937). — FIESER u. SELIGMAN: Am. Soc. **61**, 136 (1939).

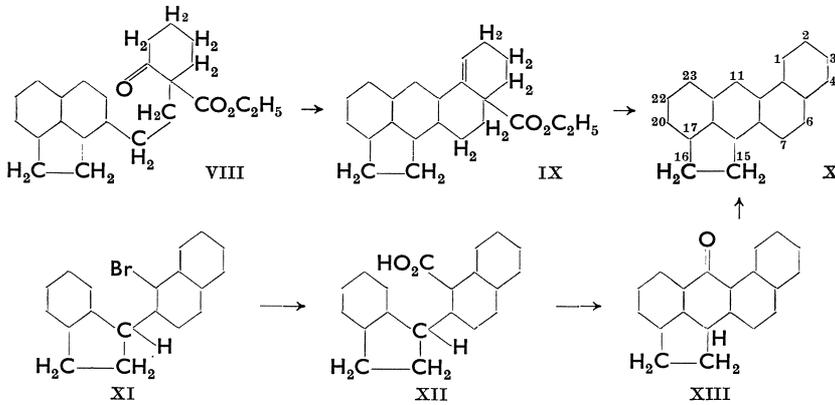
⁵ VELLUZ, L.: Bl. (5) **6**, 1541 (1939).

⁶ BRADSHER, CH. K.: Am. Soc. **62**, 1077 (1940).

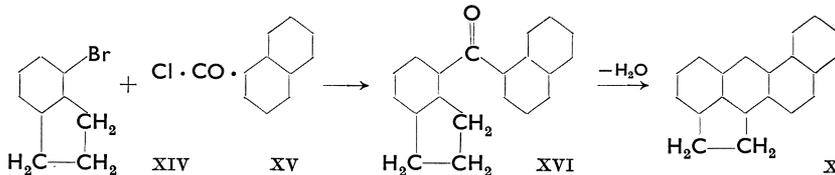
⁷ BACHMANN u. BRADBURY: J. org. Chemistry **2**, 175 (1937).

⁸ HADDOW u. ROBINSON: Proc. Roy. Soc. London (B) **122**, 442 (1937).

Cholanthrene. Die biochemisch wichtigsten Verbindungen der Tetraphenreihe sind das *Cholanthren* X und seine Abkömmlinge. Es sind mehrere unabhängige Synthesen des Cholanthrens durchgeführt worden.



COOK, HASLEWOOD und ROBINSON¹ kondensierten *Acenaphthyl-(1)-äthylbromid* mit *Kalium-cyclohexanon-2-carbonsäureester* zu VIII. Bei der Cyclisierung bildet sich IX. Die freie Säure von IX lieferte bei der Dehydrierung mit Platin *Cholanthren* X. Einen anderen Weg beschritten COOK und HASLEWOOD², indem sie das bekannte *1-β-Naphthylhydrinden*³ zu XI überführten, die GRIGNARD-Verbindung davon herstellten, diese mit CO₂ behandelten und die Carbonsäure XII zu XIII kondensierten und zu *Cholanthren* reduzierten.



Die Synthese von L. F. FIESER und A. M. SELIGMAN⁴ geht vom *4-Bromhydrinden* XIV aus, das in die *Mg-Verbindung* übergeführt und mit *1-Naphthoylchlorid* XV zum Keton XVI kondensiert wird. Dieses verliert bei der Pyrolyse Wasser und bildet Cholanthren.

Das *Methylcholanthren* XVII ist von FIESER und SELIGMAN⁵ nach ihrer Methode ausgehend vom entsprechenden Methyl-brom-hydrinden dargestellt worden. Durch Dehydrierung von *Dehydro-nor-cholen* wurde es von WIELAND und DANE⁶ und von COOK und HASLEWOOD⁷ unab-

¹ COOK, HASLEWOOD u. ROBINSON: Soc. **1935**, 667.

² COOK u. HASLEWOOD: Soc. **1935**, 770.

³ v. BRAUN, MANZ u. REINSCH: A. **468**, 298 (1929).

⁴ FIESER, L. F., u. A. M. SELIGMAN: Am. Soc. **57**, 2174 (1935).

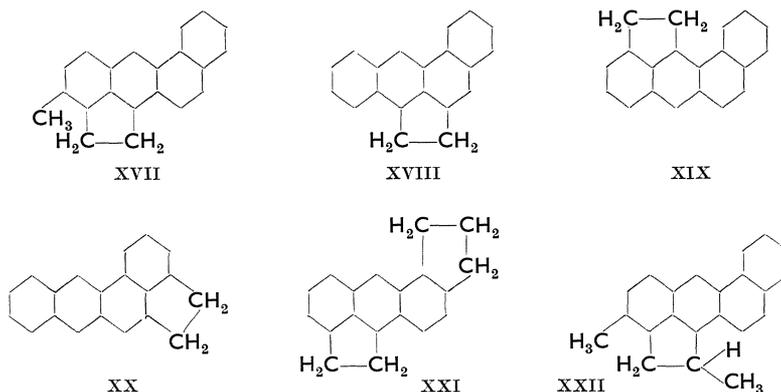
⁵ FIESER u. SELIGMAN: Am. Soc. **57**, 228, 942 (1935); **58**, 2482 (1936).

⁶ WIELAND u. DANE: H. **219**, 240 (1933).

⁷ COOK u. HASLEWOOD: Chem. and Ind. **38**, 758 (1933).

hängig voneinander hergestellt (s. S. 69). Seine Struktur bewiesen COOK und HASLEWOOD¹ durch Abbau zum 8.9-Dimethyl-tetraphen-7.12-chinon (5.6-Dimethyl-1.2-benzanthrachinon). Eine weitere Synthese von Methylcholanthren ist noch von E. BERGMANN und O. BLUM-BERGMANN angegeben worden².

Cholanthren und sein Methylderivat XVII sind die am stärksten krebserregenden Verbindungen, die bisher bekannt geworden sind³. Beim *Bepinseln* von Mäusen erscheinen die ersten Tumoren schon nach 70 Tagen, die *Injektion* liefert *Sarkome*. Es sind auch noch eine Anzahl anderer cholanthrenartiger Verbindungen bekannt geworden:



Von den 3 Isomeren des Cholanthrens sind nur jene *cancerogen aktiv*, bei denen die *Dimethylen*gruppe mit einer *meso*-Stellung verknüpft ist, wie in XVIII⁴ und XIX⁵. Hingegen ist XX⁶ inaktiv. Auch die cholanthrenähnliche Verbindung XXI⁷ ist krebserregend⁸. Ferner wurden noch 15.20-Dimethylcholanthren XXII⁹ und 16.20-Dimethylcholanthren¹⁰ synthetisiert. Auch ein 20-Methyl-4-azacholanthren ist kürzlich dargestellt worden¹¹.

¹ COOK u. HASLEWOOD: Soc. **1934**, 428.

² BERGMANN, E., u. O. BLUM-BERGMANN: Am. Soc. **59**, 1573 (1937).

³ BARRY, COOK, HASLEWOOD, HIEGER, HEWETT u. KENNAWAY: Proc. Soc. Roy. London (B) **117**, 318 (1935). — SHEAR: Amer. J. Cancer **26**, 322 (1936). — COOK, HASLEWOOD, HEWETT, HIEGER, KENNAWAY u. MAYNEORD: Amer. J. Cancer **29**, 219 (1937). — COOK u. KENNAWAY: Amer. J. Cancer **33**, 50 (1938). — FIESER, FIESER, HERSHBERG, NEWMAN, SELIGMAN, SHEAR: Amer. J. Cancer **29**, 260 (1937).

⁴ FIESER u. SELIGMAN: Am. Soc. **59**, 883 (1937). — DANSI: Gazz. chim. ital. **67**, 85 (1937). — MORELLI u. DANSI: Biochimica e Ter. sper. **24**, 432 (1937).

⁵ FIESER u. SELIGMAN: Am. Soc. **57**, 2174 (1935); **59**, 883 (1937).

⁶ COOK: Soc. **1930**, 1087.

⁷ FIESER u. HERSHBERG: Am. Soc. **59**, 394 (1937).

⁸ FIESER u. HERSHBERG: Am. Soc. **59**, 2502, 2506 (1937).

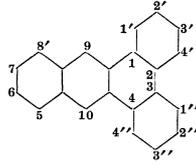
⁹ BRUCE u. FIESER: Am. Soc. **59**, 479 (1937).

¹⁰ FIESER u. SELIGMAN: Am. Soc. **57**, 1377 (1935).

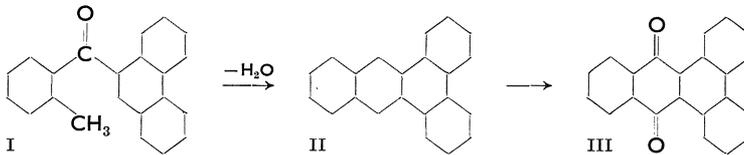
¹¹ FIESER u. HERSHBERG: Am. Soc. **62**, 1640 (1940).

3.) 1, 2, 3, 4-Dibenzanthracen.

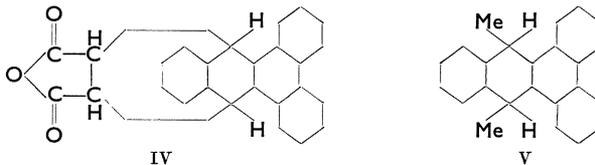
5, 6-Benztetraphen. 2, 3-Benztriphenylen.
Naphtho-[2'. 3': 9. 10]-phenanthren.



Die erste Synthese des 1, 2, 3, 4-Dibenzanthracens wurde von E. CLAR¹ durchgeführt. Die Einwirkung von *o*-Toluylsäure-chlorid auf Phenanthren in Gegenwart von Aluminiumchlorid gibt ein Gemisch von *o*-Toluyl-phenanthrenen, das bei der Pyrolyse Wasser abspaltet und ein Gemisch von fünfkernigen Kohlenwasserstoffen liefert, dessen leichtlöslichster Teil das 1, 2, 3, 4-Dibenzanthracen II ist. Es kann daher nur aus 9-(*o*-Toluyl)-phenanthren I entstanden sein. Dieses Keton wurde später von W. E. BACHMANN² auf anderen Wegen rein dargestellt und mit demselben Erfolg pyrolysiert.



Die Trennung des in guter Ausbeute erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches von E. CLAR wurde zunächst durch zahlreiche Krystallisationen erreicht. Es war daher ein wesentlicher Fortschritt, als es gelang, die verschiedene Reaktivität der Kohlenwasserstoffe gegenüber Maleinsäure-anhydrid zu ihrer Trennung auszunützen. Dabei reagiert 1, 2, 3, 4-Dibenzanthracen am schwersten von den bei der Pyrolyse gebildeten drei fünfkernigen Kohlenwasserstoffen, und es entsteht das *endocyclische* Additionsprodukt IV, das sich beim Erhitzen wieder in 1, 2, 3, 4-Dibenzanthracen und Maleinsäureanhydrid spaltet³. Auch durch *chromatographische Adsorptionsanalyse* ist die Trennung erreicht worden⁴.



Schon früher ist in einem Patent die Pyrolyse eines *o*-Toluyl-phenanthrens zu einem 1, 2, 3, 4-Dibenzanthracen beschrieben worden⁵. Nach

¹ CLAR, E.: B. **62**, 350, 1574 (1929).

² BACHMANN, W. E.: Am. Soc. **56**, 1363 (1934).

³ CLAR, E., u. L. LOMBARDI: B. **65**, 1418 (1932).

⁴ WINTERSTEIN, A., u. K. SCHÖN: H. **230**, 146 (1934).

⁵ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 481819 (1925); C. **1930 I**, 1053.

den angegebenen Schmelzpunkten für Keton und Kohlenwasserstoff ist es jedoch völlig ausgeschlossen, daß diese die angenommene Konstitution I bzw. II haben könnten.

Eigenschaften. *1,2,3,4-Dibenzanthracen* krystallisiert aus Eisessig in farblosen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 205° , die in aromatischen Kohlenwasserstoffen ziemlich leicht löslich sind und mit Pikrinsäure ein *Pikrat* vom Schmelzpunkt 207° geben. *Absorptionsspektrum* s. Abb. 30.

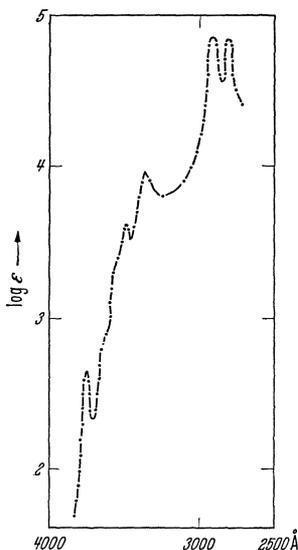


Abb. 30. Absorptionsspektrum des *1,2,3,4-Dibenzanthracens* in Benzol nach E. CLAR u. L. LOMBARDI: B. 65, 1415 (1932). Lage der Banden in Å: 3750; 3490, 3360; 2800, 2700.

Reaktionen. Mit Natrium in einer Mischung von Äther und Benzol gibt *1,2,3,4-Dibenzanthracen* eine *Dinatriumverbindung*, mit Lithium eine *Dilithiumverbindung* entsprechend V. Mit Methanol liefern beide *9,10-Dihydro-1,2,3,4-dibenzanthracen*, mit CO_2 entsteht *9,10-Dihydro-1,2,3,4-dibenzanthracen-9,10-dicarbonsäure*¹.

Homologe. Ein *6-Methyl-1,2,3,4-dibenzanthracen* ist durch Pyrolyse aus *9-(2',4'-Dimethylbenzoyl)phenanthren* erhalten worden¹.

9-Phenyl-1,2,3,4-dibenzanthracen VIII wird erhalten, wenn man die Lithiumverbindung VI hydrolysiert. Dabei tritt Kondensation ein zu VII. Wird das Lithium in VI mit Jod oder Quecksilber entzogen, so bilden sich durch Disproportionierung nebeneinander *1,2,3-Triphenylnaphthalin* und *9-Phenyl-1,2,3,4-dibenzanthracen* VIII, welches durch Natriumaddition und Hydrolyse zu VII reduziert werden kann².

E. BERGMANN und T. BERLIN³ reduzierten *o-9-Phenanthroyl-benzoesäure*⁴ IX, dargestellt aus *9-Phenanthryl-magnesiumbromid* und *Phthalanhydrid*, zur *o-9-Phenanthrylmethyl-benzoesäure* X. Der Ringschluß über das Säurechlorid mit Aluminiumchlorid gibt das *1,2,3,4-Dibenz-9-anthron* XI, aus dem mit Phenyl-lithium und Wasserabspaltung VIII gebildet wird.

Die *o-9-Phenanthroyl-benzoesäure* IX ist nicht identisch mit dem Produkt, das nach HELLER⁵ aus Phenanthren und Phthalanhydrid mit Aluminiumchlorid erhalten wird. Beim Ringschluß mit Phosphorperoxyd gibt diese nicht krystallisierte Säure ein *Chinon*⁶, das von E. CLAR⁷ als ein Gemisch von *Phthalyl-phenanthrenen* erkannt worden ist. *1,2,3,4-Dibenzanthrachinon* kann auch aus *Phenanthren-9,10-di-*

¹ BACHMANN, W. E., u. L. H. PENCE: Am. Soc. 59, 2339 (1937).

² BERGMANN, E., u. O. ZWECKER: A. 487, 155 (1931).

³ BERGMANN, E., u. T. BERLIN: Soc. 1939, 493.

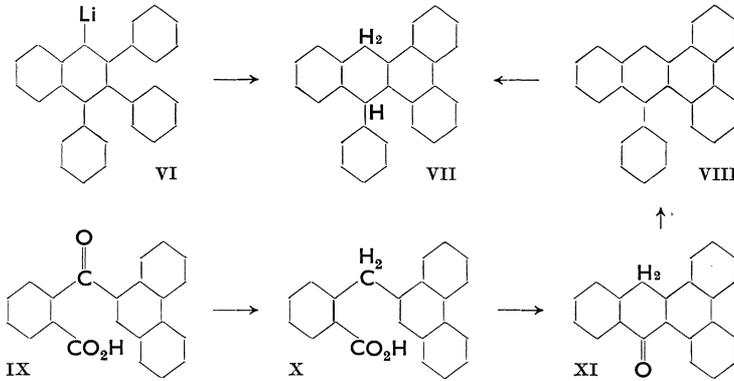
⁴ WEIZMANN, C., E. BERGMANN u. F. BERGMANN: Soc. 1935, 1367.

⁵ HELLER: B. 45, 670 (1912).

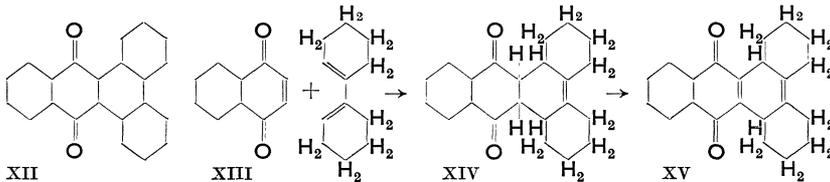
⁶ Höchster Farbwerke: DRP. 194328.

⁷ CLAR, E.: B. 62, 350 (1929).

carbonsäure-anhydrid und Benzol mit Aluminiumchlorid und Ringschluß der Ketonsäure mit Phosphorpentachlorid erhalten werden¹.



Oxydation. *1.2, 3.4-Dibenzanthrachinon* XII wird durch Oxydation von *1.2, 3.4-Dibenzanthracen* mit Chromsäure in Eisessig dargestellt. Es ist ein gelbes in sehr langen dünnen Nadeln krystallisierendes *Chinon* vom Schmelzpunkt 179°, das mit alkalischem Hydrosulfit eine rote Küpe gibt². Ein *Decahydro-1.2, 3.4-dibenzanthrachinon* XV bildet sich nach E. DE BARRY BARNETT und C. A. LAWRENCE³ durch *Diensynthese*



aus *1.4-Naphthochinon* und *Oktahydro-diphenyl* XIII, die zunächst *Dodecahydro-1.2, 3.4-dibenzanthrachinon* XIV ergibt, das in alkoholischer alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff zu XV oxydiert wird. Die Dehydrierung von XV zu XII ist bisher noch nicht gelungen. *Oktahydro-1.2, 3.4-dibenzanthrachinon* entsteht aus Phthalanhydrid und Oktahydrophenanthren⁴.

Biochemische Wirkung. Unreines 1.2, 3.4-Dibenzanthracen wirkt *schwach krebserregend*, was aber für den reinen Kohlenwasserstoff nicht der Fall zu sein scheint⁵.

¹ JEANES, A., u. R. ADAMS: Am. Soc. **59**, 2608 (1937).

² CLAR, E.: B. **62**, 350 (1929).

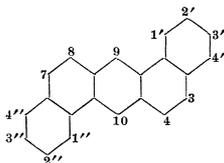
³ BARNETT, E. DE BARRY, u. C. A. LAWRENCE: Soc. **1935**, 1104.

⁴ DE BARRY BARNETT, E., N. F. GOODWAY u. C. A. LAWRENCE: Soc. **1935**, 1684.

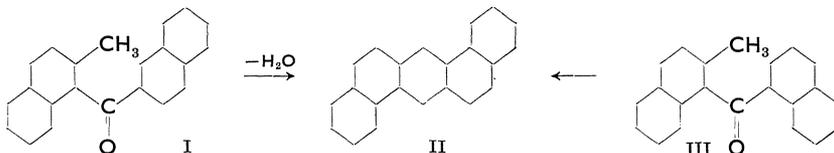
⁵ COOK, HIEGER, KENAWAY u. MAYNEORD: Proc. Roy. Soc. London **111**, 455 (1932).

4.) 1,2,5,6-Dibenzanthracen.

7,8-Benztetraphen.



1,2,5,6-Dibenzanthracen erhielten zuerst WEITZENBÖCK und KLINGLER¹ neben 3,4,5,6-Dibenzphenanthren durch eine doppelte PSCHORRSche Phenanthrensynthese, die bereits oben (S. 117) beschrieben worden ist. Das erste praktisch brauchbare Verfahren zur Darstellung des in der Folge für die Bearbeitung des Krebsproblems so wichtigen Kohlenwasserstoffes wurde von E. CLAR² beschrieben. Es besteht darin, daß man 2-Methyl-1,2'-dinaphthylketon I, das aus 2-Methylnaphthalin und 2-Naphthoylechlorid mit Aluminiumchlorid gewonnen werden kann, zum gelinden Sieden erhitzt, wobei unter Bildung 1,2,5,6-Dibenzanthracen II Wasser abgespalten wird.



Es ist sehr merkwürdig, daß auch die Pyrolyse von 2-Methyl-1,1'-dinaphthylketon III zum 1,2,5,6-Dibenzanthracen II und nicht zum 1,2,7,8-Dibenzanthracen führt, wobei, wie J. W. COOK³ fand, eine Umlagerung mit der Kondensation verbunden ist. 1,2,5,6-Dibenzanthracen entsteht ferner durch Einwirkung von Chlor auf 2-Methylnaphthalin bei höherer Temperatur und Destillation des Rückstandes der Vakuumdestillation mit Zinkstaub. Es bildet sich neben isomeren Kohlenwasserstoffen, wenn die Reaktionsprodukte aus 1-Chlormethylnaphthalin und 2-Methylnaphthalin bzw. 1-Chlormethylnaphthalin und 2-Chlormethylnaphthalin und Aluminiumchlorid, mit Kupferpulver destilliert werden⁴.

Eigenschaften. Reines 1,2,5,6-Dibenzanthracen bildet große, sublimierbare, farblose Blätter vom Schmelzpunkt 262°, die in aromatischen

¹ WEITZENBÖCK u. KLINGLER: Mh. Chem. **39**, 315 (1918).

² CLAR, E.: B. **62**, 350 (1929). — Vgl. FIESER u. DIETZ: B. **62**, 1827 (1929). — Ferner wird von der I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 481819; C. **1930**, 1053, ein 1,2,5,6-Dibenzoloanthracen vom Schmelzpunkt 246° beschrieben, das durch Destillieren von 2-Methyl-1,2'-dinaphthylketon über aktive Kohle unter vermindertem Druck bei 400° erhalten wurde. Der um 16° zu niedrige Schmelzpunkt läßt jedoch die Identität dieses Kohlenwasserstoffes mit 1,2,5,6-Dibenzanthracen fraglich erscheinen.

³ COOK, J. W.: Soc. **1931**, 487.

⁴ CLAR, E., u. L. LOMBARDI: Gazz. chim. ital. **62**, 539 (1932). — Vgl. E. CLAR u. H. D. WÄLLENSTEIN: B. **64**, 2076 (1931).

Kohlenwasserstoffen mäßig löslich sind und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe lösen. Absorptionsspektrum s. Abb. 31. Das *Pikrat* besteht aus roten Nadeln, die bei 214° schmelzen. Eine dem 1. 2, 5. 6-Dibenzanthracen häufig hartnäckig anhaftende *Gelbfärbung* kann durch Schütteln der Lösung in Toluol mit kleinen Mengen Schwefelsäure¹, oder besser durch Kochen der Xylo Lösung mit einer kleinen Menge *Maleinsäureanhydrid*² oder durch *chromatographische Adsorptionsanalyse* entfernt werden³. Die Ursache der Gelbfärbung ist eine kleine Menge 1. 2-Benztetraphen (Naphtho-2'. 3': 2. 3-phenanthren²).

Reaktionen. 1. 2, 5. 6-Dibenzanthracen addiert in einer Mischung von Benzol und Äther zwei Atome Natrium oder Lithium unter Bildung von blauen Verbindungen IV, die mit Methanol 9. 10-Dihydro-1. 2, 5. 6-dibenzanthracen liefern⁴, das auch bei der katalytischen Hydrierung mit Nickel und Wasserstoff unter Druck erhältlich ist⁵. Die Metallverbindungen IV geben mit CO₂ *Dicarbon-säuren*⁶. Mit Natrium in siedendem Amylalkohol entsteht eine *Oktahydro-verbinding*⁷. Brom in Schwefelkohlenstoff liefert mit 1. 2, 5. 6-Dibenzanthracen keine definierten Produkte. Brom in Pyridin gibt 1. 2, 5. 6-Dibenzanthronyl-9-pyridiniumbromid. Salpetersäure in Eisessig führt zur 9-Nitroverbindung, die zu einem *Aminoderivat* reduzierbar ist. Beim Verschmelzen mit Maleinsäureanhydrid tritt endocyclische Addition zu 1. 2, 5. 6-Dibenzanthracen-9. 10-endo-bernsteinsäureanhydrid V ein⁸. Sie erfolgt beträchtlich schwerer als beim Anthracen.

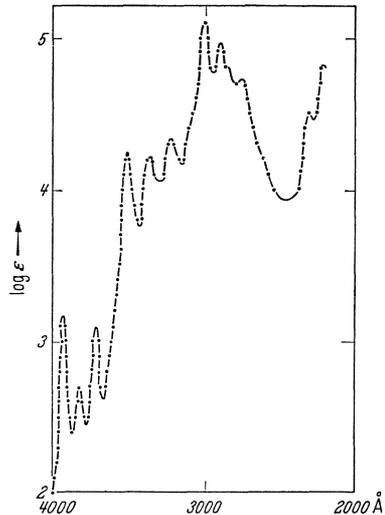
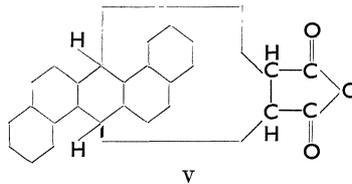
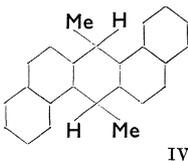


Abb. 31. Absorptionsspektrum des 1. 2, 5. 6-Dibenzanthracens in Benzol, ab 2750 Å in Alkohol, nach E. CLAR u. L. LOMBARDI: Gazz. chim. ital. **62**, 541 (1932). Lage der Banden in Å: 3950, 3850, 3730; 3510, 3365, 3220; 3000, 2900 (in Benzol) 2770; 2300 (in Alkohol).



¹ COOK: Soc. **1931**, 489.

² CLAR, E., u. L. LOMBARDI: Gazz. chim. ital. **62**, 539 (1932).

³ WINTERSTEIN, A., u. K. SCHÖN: H. **230**, 146 (1934).

⁴ BACHMANN, W. E.: J. org. Chemistry **1**, 347 (1936).

⁵ COOK, J. W.: Soc. **1933**, 1592.

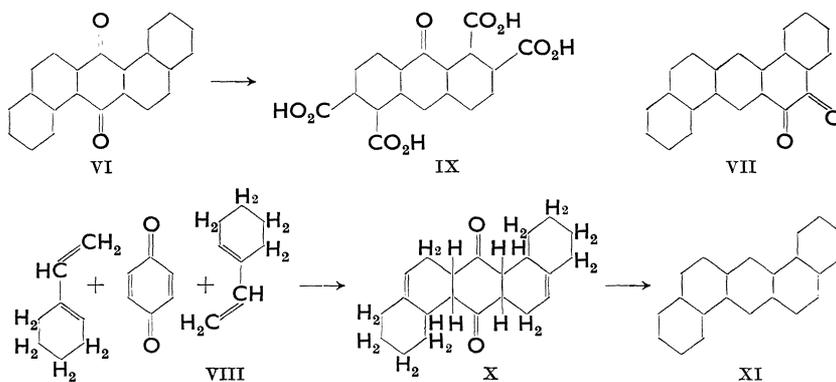
⁶ BACHMANN, W. E., u. L. H. PENCE: Am. Soc. **59**, 2339 (1937).

⁷ COOK, J. W.: Soc. **1931**, 489.

⁸ COOK, J. W.: Soc. **1931**, 3273.

Von Bleitetraacetat in Eisessig wird 1.2, 5.6-Dibenzanthracen zum Unterschied vom *Tetraphen* und anderen reaktionsfähigeren Anthracenderivaten nicht angegriffen. Man kann diesen Umstand benützen, um unreines 1.2, 5.6-Dibenzanthracen von seiner Gelbfärbung zu befreien¹. Mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid kuppelt es zu einer *Azoverbindung* wie andere *cancerogene Kohlenwasserstoffe*². Mit *Desoxycholsäure* entsteht wie bei letzteren eine Additionsverbindung³.

Oxydation. Chromsäure in Eisessig oxydiert 1.2, 5.6-Dibenzanthracen zu 1.2, 5.6-Dibenzanthrachinon VI⁴. Daneben entsteht aber interessanterweise in kleiner Menge 1.2, 5.6-Dibenz-3.4-chinon VII, von dem etwas mehr erhalten wird, wenn 9.10-Dihydro-1.2, 5.6-dibenzanthracen zur Oxydation verwendet wird⁵. Die weitere Oxydation des 9.10-Chinons VI führt zur *Anthrachinon-1.2.5.6-tetracarbonsäure* IX⁶.



Das 9.10-Chinon VI bildet orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 244—245°, die mit alkalischem Hydrosulfit eine rote Küpe geben und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Eisessig bildet sich ein schwerlösliches *Chinhydron*⁷. Das 3.4-Chinon VII krystallisiert in dunkelrot seidigen Nadeln. Als *o*-Chinon reagiert es mit *o*-Phenylendiamin und bildet ein gelbes *Azin*⁸.

Ein 9.10-Diketo-oktadecahydro-1.2, 5.6-dibenzanthracen X entsteht durch Diensynthese aus Vinyl-cyclohexen und *p*-Benzochinon VIII. Das Kondensationsprodukt X läßt sich zu Dibenzanthracen XI dehydrieren⁹.

Biochemisches Verhalten. Die wichtigste Eigenschaft des 1.2, 5.6-Dibenzanthracens ist seine *cancerogene Aktivität*. Es war der erste reine

¹ FIESER u. HERSBERG: Am. Soc. **60**, 1893 (1938).

² FIESER u. CAMPBELL: Am. Soc. **60**, 1142 (1938).

³ FIESER u. NEWMAN: Am. Soc. **57**, 1602 (1935).

⁴ WEITZENBÖCK u. KLINGLER: Mh. Chem. **39**, 315 (1911). — E. CLAR: B. **62**, 350 (1929).

⁵ COOK: Soc. **1933**, 1592.

⁶ COOK, J. W.: Soc. **1931**, 2529.

⁷ COOK, J. W.: Soc. **1931**, 3273.

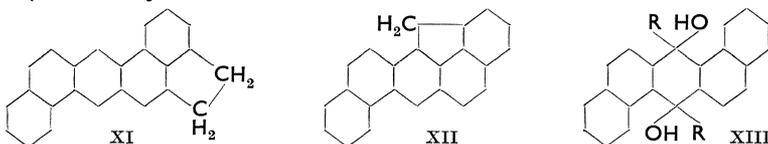
⁸ COOK, J. W.: Soc. **1933**, 1592.

⁹ COOK, J. W., u. C. A. LAWRENCE: Soc. **1938**, 58.

*Kohlenwasserstoff bei dem sie mit Sicherheit beobachtet werden konnte*¹. Es gab beim Bepinseln der Rückenhaut von 230 Mäusen 77 Epitheliome und 21 Papillome. Intraperitoneale Injektion erzeugt Spindelzellentumoren².

Die cancerogene Aktivität ist auch beim Additionsprodukt des Dibenzanthracens mit Maleinsäure-anhydrid V erhalten geblieben. Sein wasserlösliches Natriumsalz erzeugte bei der Injektion unter 60 Mäusen 8 Spindelzellentumoren und dreimal Leukämie³.

Die cancerogene Aktivität des 1.2, 5.6-Dibenzanthracens ist im Verhältnis zum Cholanthren nur als mäßig zu bezeichnen. Sie wird durch Methylgruppen herabgesetzt. 2'-Methyl- (F: 256—257,5°), 3'-Methyl- (F: 245°), 9.10-Dimethyl- (F: 205,5—206,5°), 9.10-Di-n-butyl- (F: 143,5 bis 144,5°) und 9.10-Dibenzyl-1.2, 5.6-dibenzanthracen (F: 195—201°) wurden von J. W. COOK⁴ dargestellt. Sie erwiesen sich als weniger aktiv als der Grundkohlenwasserstoff⁵. Ein 2'.2''-Dimethyl-1.2, 5.6-dibenzanthracen ist durch E. CLAR und L. LOMBARDI⁶ bekannt geworden. CREECH und FRANKS⁷ haben wasserlösliche, aktive Derivate des Dibenzanthracens dargestellt, in denen es mit Aminosäuren und Proteinen verbunden ist. 3.1'-Dimethylen-1.2, 5.6-dibenzanthracen XI wurde von COOK⁸ und 1'.9-Methylen-1.2, 5.6-dibenzanthracen XII von FIESER und HERSHBERG⁹ synthetisiert.



XI und XII sind beide nur sehr wenig cancerogen aktiv^{5,10}. Auf das Wachstum von Impftumoren wirkt 1.2, 5.6-Dibenzanthracen wie andere cancerogene Kohlenwasserstoffe hemmend¹¹. Bemerkenswert ist die stark oestrogene Aktivität von Verbindungen wie XIII, worin R einen Alkylrest bedeutet. Die Propylverbindung hat die größte Wirkung¹²; sie soll aber auch bei Injektion Sarkome erzeugen können¹³.

¹ KENNAWAY u. HIEGER: Brit. med. Journ. **1930**, **I**, 1044. — COOK, HIEGER, KENNAWAY u. MAYNEORD: Proc. Roy. Soc. London (B) **111**, 456 (1932).

² BURROWS, HIEGER u. KENNAWAY: Amer. J. Cancer **16**, 57 (1932). — BURROWS: Proc. Roy. Soc. London (B) **111**, 238 (1932); Amer. J. Cancer **17**, 1 (1933). — BARRY u. COOK: Amer. J. Cancer **20**, 58 (1934).

³ BURROWS u. COOK: Amer. J. Cancer **27**, 267 (1936).

⁴ COOK, J. W.: Soc. **1931**, 489. — Vgl. AKIN u. BOGERT: Am. Soc. **59**, 1564 (1937).

⁵ COOK, J. W.: Proc. Roy. Soc. London (B) **111**, 485 (1932).

⁶ CLAR, E., u. L. LOMBARDI: Gazz. chim. ital. **62**, 539 (1932). — Vgl. CLAR u. WALLENSTEIN: B. **64**, 2076 (1931).

⁷ CREECH u. FRANKS: Amer. J. Cancer **30**, 555 (1937).

⁸ COOK: Soc. **1931**, 499.

⁹ FIESER u. HERSHBERG: Am. Soc. **57**, 1681 (1935).

¹⁰ FIESER, FIESER, HERSHBERG, NEWMAN, SELIGMAN u. SHEAR: Amer. J. Cancer **29**, 260 (1937). — M. J. SHEAR: Amer. J. Cancer **28**, 334 (1936).

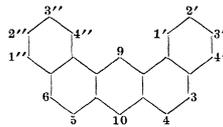
¹¹ HADDOW u. ROBINSON: Proc. Roy. Soc. London (B) **122**, 442 (1937).

¹² COOK, DODDS, HEWETT u. LAWSON: Proc. Roy. Soc. London (B) **114**, 272, 286 (1934). — COOK, DODDS u. LAWSON: Proc. Roy. Soc. London (B) **121**, 133 (1936).

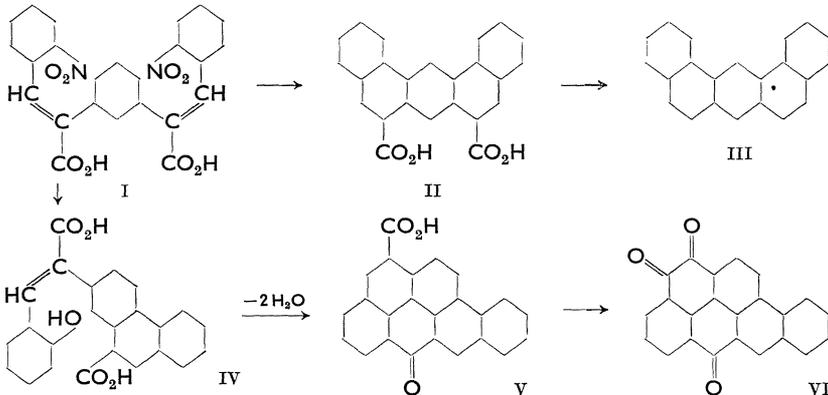
¹³ BACHMANN, W. E., u. J. T. BRADBURY: J. org. Chemistry **2**, 175 (1937).

5.) 1,2,7,8-Dibenzanthracen.

10.11-Benztetraphen.



Erst nach mehreren vergeblichen Versuchen anderer Autoren¹ gelang J. W. COOK² die Darstellung des 1,2,7,8-Dibenzanthracens, über die kurze Zeit später auch WALDMANN³ berichten konnte. Die eine Synthese besteht in der Anwendung einer doppelten PSCHORRSchen Phenanthrensynthese auf Phenylen-1,3-diessigsäure, die zweimal mit *o*-Nitrobenzaldehyd kondensiert wird unter Bildung I. Die beiden Nitrogruppen werden zu Aminogruppen reduziert, dann diazotiert und die Diazoverbindung mit Kupferpulver behandelt. Die so entstandene Dicarbonsäure II wird zum 1,2,7,8-Dibenzanthracen III decarboxyliert.



Als Nebenprodukt bildet sich dabei IV, das sich bei der Vakuumsublimation zu V kondensiert, aus dem durch Oxydation mit Chromsäure das Naphthopyrenederivat VI erhalten werden kann.

Die zweite Synthese² geht vom 2-Methyl-1,1'-dinaphthyl-keton VII⁴ aus, das, wie erwähnt (s. S. 142), bei der Pyrolyse nicht 1,2,7,8-, sondern durch Umlagerung 1,2,5,6-Dibenzanthracen gibt. Durch Oxydation mit Seldioxyd und Wasser unter Druck bei 230—240° wird die Ketonensäure VIII gewonnen. Auch aus dieser entsteht beim Ringschluß nicht, wie zu erwarten, 1,2,7,8-Dibenzanthrachinon, sondern wieder unter Umlagerung 1,2,5,6-Dibenzanthrachinon. Dies läßt sich aber vermeiden, wenn die Ketonensäure zuerst zur Dinaphthylmethan-carbonsäure IX reduziert wird, die mit Chlorzink 1,2,7,8-Dibenzanthron-(10) X ergibt.

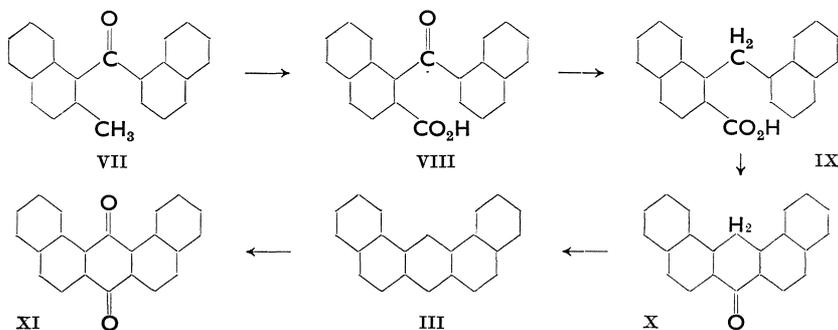
¹ HÖNIG: Mh. Chem. **1**, 251 (1880). — HOMER: Soc. **97**, 1148 (1910). — E. CLAR: B. **62**, 350 (1929).

² COOK, J. W.: Soc. **1932**, 1472.

³ WALDMANN, H.: J. pr. (2) 135 (1932).

⁴ CLAR, E.: B. **62**, 350 (1929).

Letzteres läßt sich zum *1.2, 7.8-Dibenzanthracen* III reduzieren, das bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig *1.2, 7.8-Dibenzanthrachinon* XI liefert¹.



Im Gemisch mit 1.2, 5.6-Dibenzanthracen bildet sich 1.2, 7.8-Dibenzanthracen, wenn die Kondensationsprodukte aus 1-Chlormethylnaphthalin und 2-Methylnaphthalin oder aus 2-Chlormethylnaphthalin und 1-Chlormethylnaphthalin, die bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid entstehen, mit Kupferpulver destilliert werden².

Ein Gemisch von 1.2, 5.6-Dibenzanthrachinon und 1.2, 7.8-Dibenzanthrachinon kann durch Ringschluß des aus Naphthalin-1.2-dicarbonsäure-anhydrid und Naphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhältlichen Keton-säurengemisches dargestellt werden³.

Eigenschaften. *1.2, 7.8-Dibenzanthracen* bildet aus Eisessig krystallisiert lange, farblose, seidige Nadeln vom Schmelzpunkt 196°, die mit konzentrierter Schwefelsäure keine Färbung geben. Absorptionsspektrum s. Abb. 32. Es bildet ein in roten Nadeln krystallisierendes *Pikrat*, das bei 210° schmilzt. *1.2, 7.8-Dibenzanthrachinon* krystallisiert in orangeroten Nadeln, die sublimierbar sind und mit Natronlauge und Zinkstaub eine rote Küpe geben. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 225—226°.

Biochemisches Verhalten. 1.2, 7.8-Dibenzanthracen wirkt nur *sehr schwach krebsregend*⁴.

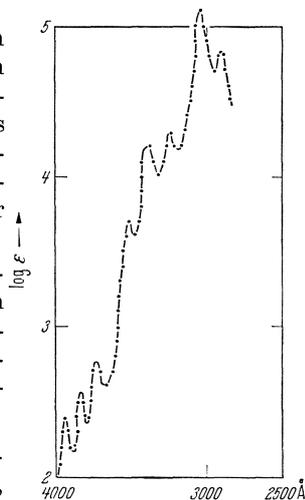


Abb. 32. Absorptionsspektrum des *1.2, 7.8-Dibenzanthracens* in Benzol nach E. CLAR: Privatmitteilung. Lage der Banden in Å: 3950, 3845, 3730; 3510, 3380, 3240; 3040, 2900.

¹ COOK, J. W.: Soc. **1932**, 1472.

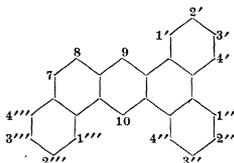
² CLAR, E., u. L. LOMBARDI: Gazz. chim. ital. **62**, 539 (1932).

³ WALDMANN, H.: J. pr. (2) **135** (1932).

⁴ BARRY, COOK, HASLEWOOD, HEWETT, HIEGER u. KENNAWAY: Proc. Roy. Soc. London (B) **117**, 318 (1935).

6.) 1,2,3,4,5,6-Tribenzanthracen.

5,6,8,9-Dibenzotetraphen.



L. F. FIESER und E. M. DIETZ¹ ließen 9-Phenanthroylchlorid auf 2-Methylnaphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken und erhitzten das erhaltene 2-Methyl-1-naphthyl-9'-phenanthrylketon I 2 Stunden zum Sieden. Dabei spaltet es Wasser ab und kondensiert sich zum 1,2,3,4,5,6-Tribenzanthracen II. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht 1,2,3,4,5,6-Tribenzanthrachinon III.

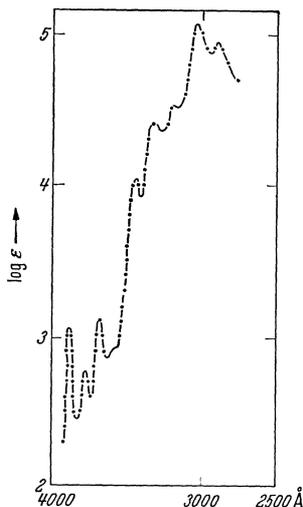
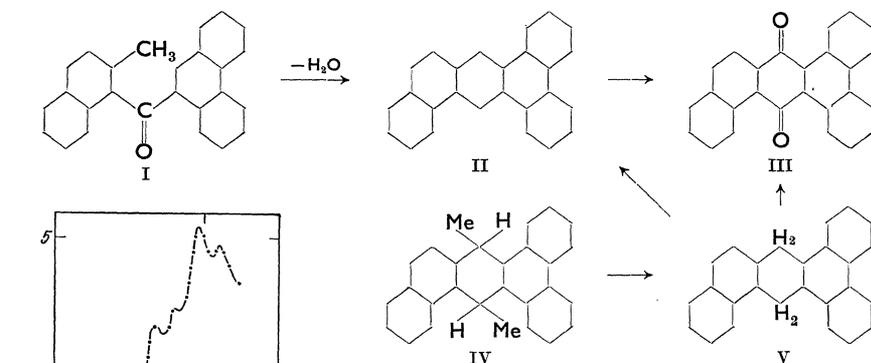


Abb. 33. Absorptionsspektrum des 1,2,3,4,5,6-Tribenzanthracens in Benzol nach E. CLAR: Privatmitteilung. Lage der Banden in \AA : 3880, 3775, 3680, 3590; 3450, 3330, 3180; 3040, 2900.

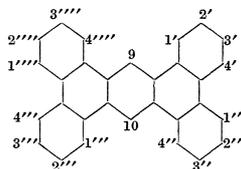
Eigenschaften und Reaktionen. Tribenzanthracen, das später auch von W. E. BACHMANN und L. H. PENCE² durch Erhitzen des Ketons I mit Zinkstaub dargestellt worden ist, bildet mäßig lösliche, farblose Krystalle aus Eisessig, Benzol oder Xylol. Absorptionsspektrum s. Abb. 33. Es schmilzt bei 225—228° und addiert Natrium oder Lithium zu blauen Verbindungen IV, die bei der Hydrolyse mit Methanol 9,10-Dihydro-1,2,3,4,5,6-tribenzanthracen V geben. Letzteres kann mit Schwefel zu II dehydriert oder mit Chromsäure zum Chinon III oxydiert werden. 1,2,3,4,5,6-Tribenzanthrachinon liefert aus Eisessig kleine gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 246,5—247,5°, die eine rote Küpe geben.

¹ FIESER, F. L., u. E. M. DIETZ: B. **62**, 1827 (1929).

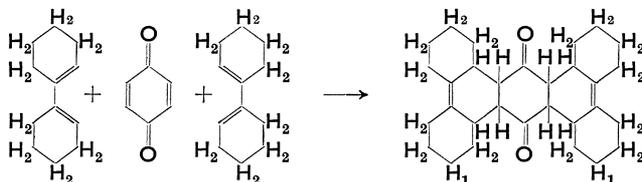
² BACHMANN, W. E., u. L. H. PENCE: Am. Soc. **59**, 2339 (1937).

Biochemisches Verhalten. 1.2, 3.4, 5.6-Tribenzanthracen gab bei der Prüfung auf cancerogene Aktivität nur einmal ein *Papillom*. Es kann also *kaum* als *wirksam* bezeichnet werden¹.

7.) 1.2, 3.4, 5.6, 7.8-Tetrabenzanthracen.



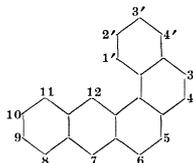
Dieser Kohlenwasserstoff ist selbst noch nicht bekannt, doch konnten von E. DE BARRY BARNETT und C. A. LAWRENCE² eines seiner Derivate dargestellt werden. Bei der Einwirkung von 2 Mol Oktahydrodiphenyl auf p-Benzochinon bildet sich durch doppelte Diensynthese *Eicositetrahydro-1.2, 3.4, 5.6, 7.8-tetrabenzanthrachinon*.



Die Dehydrierung dieses Kondensationsproduktes zum Grundkohlenwasserstoff oder zum *Tetrabenzanthrachinon* ist bisher noch nicht gelungen.

8.) 1.2-Benztetraphen.

Naphtho-[1'.2' : 1.2]-anthracen.



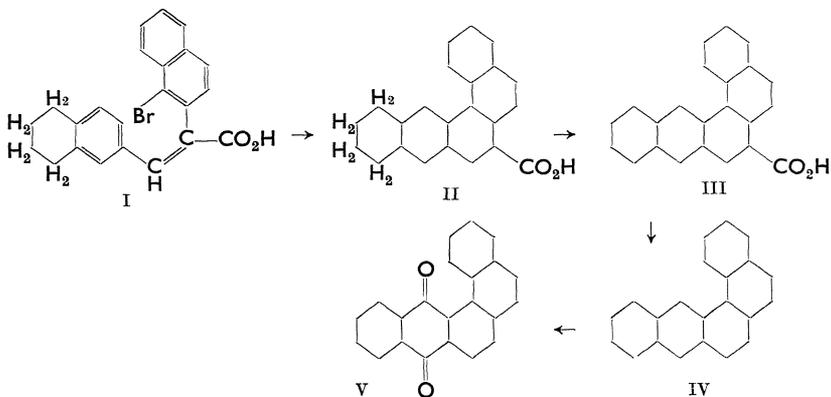
Die Synthese dieses Kohlenwasserstoffes gelang erst kürzlich C. L. HEWETT³. Die *PERKINSche Kondensation* von 1.2.3.4-Tetrahydro-6-naphthaldehyd und 1-Bromnaphthyl-2-essigsäure ergibt I. Der Ringschluß zur Säure II wird durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bewirkt, wobei als Nebenprodukt noch *Tetrahydro-3.4, 5.6-dibenzphenanthren-10-carbonsäure* entsteht (s. S. 119).

¹ COOK, HIEGER, KENAWAY u. MAYNEORD: Proc. Roy. Soc. London (B) **111**, 455 (1932).

² DE BARRY BARNETT, E., u. C. A. LAWRENCE: Soc. **1935**, 1104.

³ HEWETT, L. C.: Soc. **1938**, 1286. Ein von E. CLAR u. WALLENSTEIN: B. **64**, 2076 (1931), früher unternommener Versuch zur Darstellung von 1.2-Benztetraphen hat nicht zu diesem Kohlenwasserstoff, sondern, wie sich später durch Arbeiten von E. CLAR u. L. LOMBARDI: Gazz. chim. ital. **62**, 539 (1932), herausstellte, zum 1.2,5.6-Dibenzanthracen geführt.

Die Tetrahydroverbindung II läßt sich mit Schwefel zur *1.2-Benztetraphen-5-carbonsäure* III dehydrieren, die bei der Decarboxylierung mit Kupferpulver in siedendem Chinolin *1.2-Benztetraphen* IV bildet.

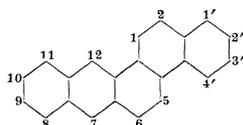


Oxydation. Mit Natriumdichromat in siedendem Eisessig kann es zum *1.2-Benztetraphen-7.12-chinon* V oxydiert werden, dessen Konstitution durch den Umstand, daß es, wie Anthrachinon, eine rote Küpe gibt, sehr wahrscheinlich ist. Es kann wieder zum Kohlenwasserstoff reduziert werden.

Eigenschaften. *1.2-Benztetraphen* krystallisiert aus Eisessig in langen, schwach gelben Nadeln vom Schmelzpunkt $137\text{--}138^\circ$, die mit Pikrinsäure in Eisessig ein in purpurroten Nadeln krystallisierendes *Dipikrat* vom Schmelzpunkt $148\text{--}149^\circ$ geben. *1.2-Benztetraphen-7.12-chinon* bildet gelbe Nadeln, die bei $273\text{--}274^\circ$ schmelzen.

9.) 3.4-Benztetraphen.

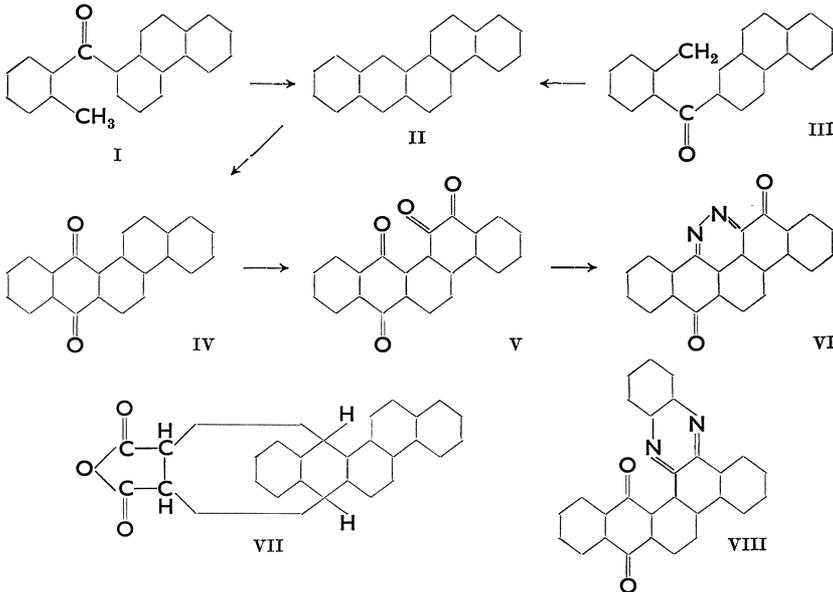
Naphtho-[2'.1':1.2]-anthracen. *Naphtho-[2'.3':1.2]-phenanthren.*



3.4-Benztetraphen wurde von E. CLAR¹ durch Pyrolyse eines Gemisches von *o*-Toluyphenanthrenen, das I oder III neben anderen Ketonen enthält, gewonnen. Ein solches Gemisch entsteht bei der Einwirkung von *o*-Toluylsäurechlorid auf Phenanthren in Gegenwart von Aluminiumchlorid und mit Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel². Aus dem Gemisch von drei isomeren Kohlenwasserstoffen wurde es zuerst durch zahlreiche Krystallisationen abgeschieden¹. Einfacher gelingt die Trennung, wenn man Gebrauch macht von der verschiedenen Ge-

¹ CLAR, E.: B. **62**, 1574 (1929).

² Nach W. E. BACHMANN u. L. H. PENCE: Am. Soc. **57**, 1130 (1935) bilden sich mit Nitrobenzol als Lösungsmittel 2- u. 3-Toluyphenanthrenen.



schwindigkeit und Leichtigkeit, mit der die Kohlenwasserstoffe mit Maleinsäureanhydrid endocyclisch addieren. Von den anwesenden Kohlenwasserstoffen reagiert am schnellsten *Isopentaphen* (s. S. 175), dann folgt *3.4-Benztetraphen*, welches VII bildet, und am schwersten reagiert *1.2, 3.4-Dibenzanthracen* (s. S. 139). Das Additionsprodukt VII zerfällt leicht beim Sublimieren im Vakuum in Maleinsäureanhydrid und *3.4-Benztetraphen* II¹. Die Trennung der Kohlenwasserstoffe ist auch durch *chromatographische Adsorptionsanalyse* bewirkt worden².

Eigenschaften. *3.4-Benztetraphen* kristallisiert aus Xylol in ganz schwach grünlichgelben Blättern vom Schmelzpunkt 294° (unkorr.), die sich in konzentrierter Schwefelsäure erst rot, dann rotviolett, blauviolett und schließlich blaugrün lösen. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln zeigen eine blaue Fluoreszenz. Absorptionsspektrum s. Abb. 34. Mit überschüssiger Pikrinsäure in Benzol entsteht ein sehr zersetzliches *Pikrat*.

Oxydation. Bei der Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig gibt *3.4-Benztetraphen* zuerst *3.4-Benztetraphen-7.12-chinon* IV

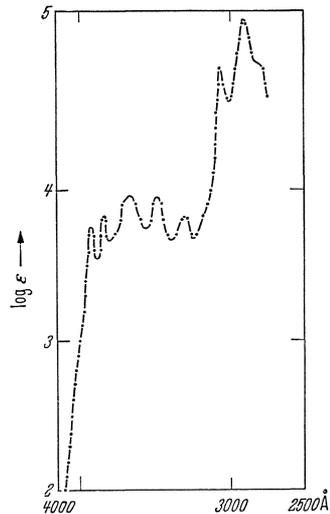


Abb. 34. Absorptionsspektrum des *3.4-Benztetraphens* in Benzol nach E. CLAR u. L. LOMBARDI: B. 65, 1416 (1932). Lage der Banden in Å: 3950, 3850; 3670, 3490, 3310; 3070, 2910.

¹ CLAR, E., u. L. LOMBARDI: B. 65, 1418 (1932).

² WINTERSTEIN, A., u. K. SCHÖN: H. 230, 146 (1934).

und bei weiterer Einwirkung *3.4-Benztetraphen-1.2, 7.12-dichinon* V. Die Konstitution des letzteren Chinons und damit auch die des Kohlenwasserstoffes geht aus seiner Reaktion mit Hydrazin hervor, wobei sich *3.4, 8.9-Dibenz-6.7-diaza-pyren-5.10-chinon* VI bildet. Als *o-Chinon* reagiert V auch mit *o*-Phenylendiamin unter Bildung des Phenazinderivates VIII.

3.4-Benztetraphen-7.12-chinon V bildet aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 269—270°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure blau lösen und mit alkalischem Hydrosulfit eine rote Küpe geben. *3.4-Benztetraphen-1.2, 7.12-dichinon* V kristallisiert aus Nitrobenzol in goldgelben, sublimierbaren Nadeln, die bei 355° schmelzen, sich in konzentrierter Schwefelsäure mit einem braunstichigen Orangerot lösen und mit alkalischem Hydrosulfit eine rote Küpe geben, aus der mit Luft ein chinhydronartiges Natriumsalz ausfällt¹.

Biochemisches Verhalten. *3.4-Benztetraphen* hat sich bei der Prüfung auf *cancerogene Aktivität* als *unwirksam* erwiesen².

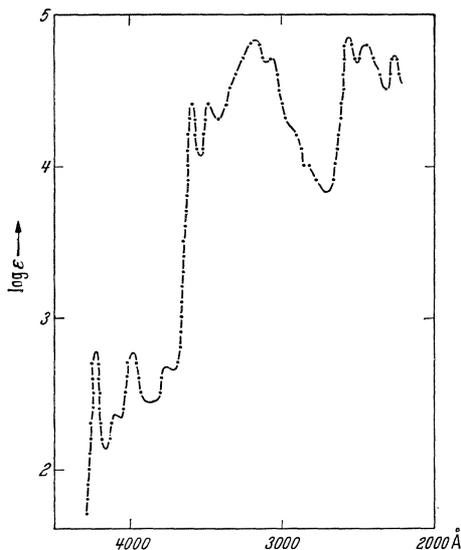
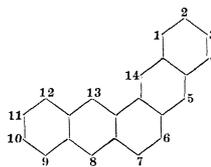


Abb. 35. Absorptionsspektrum des *Pentaphens* in Benzol ab 2800 Å in Alkohol nach E. CLAR: B. 65, 508 (1932). Lage der Banden in Å: 4230, 4110, 3990, 3770; 3590; 3480, 3170, 3060; (in Benzol) 2570, 2450; 2260 (in Alkohol).

10.) Pentaphen.

Naphtho-[2'. 3' : 1. 2]-anthracen.



Die Darstellung von reinem *Pentaphen* V bot anfangs Schwierigkeiten, bis es E. CLAR und FR. JOHN³ gelungen war, Methoden auszuarbeiten, die seine Trennung von dem gleichzeitig entstehenden *Dihydro-pentacen* IV erlauben. Bei der Pyrolyse der Ketone I, II und III entsteht durch teilweise Umlagerung stets ein Gemisch von *Pentaphen* V und *Dihydro-pentacen* IV. Die beiden Kohlenwasserstoffe zeigen eine starke Neigung, konstant schmelzende Gemische zu bilden^{3, 4, 5}. Man geht am besten von einem Gemisch von *Dibenzoyl-m-xylolen* aus, das durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf *m*-Xylophenon und Aluminiumchlorid in der Wärme

¹ CLAR, E.: B. 62, 1574 (1929).

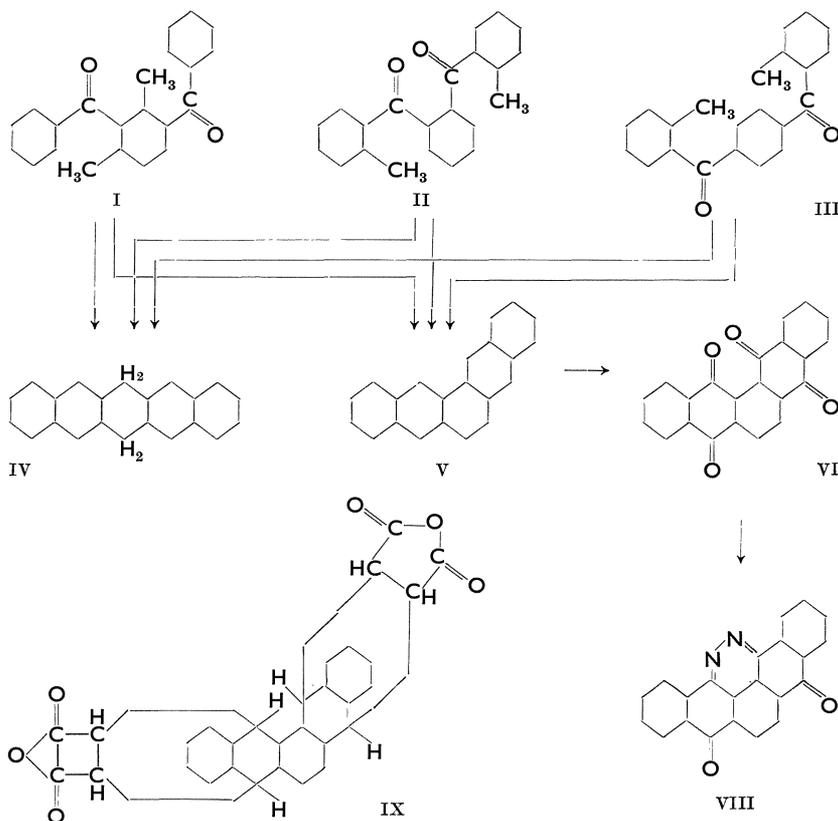
² COOK, HIEGER, KENNAWAY u. MAYNEORD: Proc. Roy. Soc. London (B) 111, 455 (1932).

³ CLAR, E., u. FR. JOHN: B. 64, 981 (1931); B. 63, 2975 (1930).

⁴ CLAR, E., FR. JOHN u. BR. HAWRAN: B. 62, 940 (1929).

⁵ CLAR, E., u. FR. JOHN: B. 62, 3021 (1929).

erhalten werden kann. Es liefert bei der Pyrolyse *Pentaphen* V und *Dihydro-pentacen* IV. Von letzterem wird *Pentaphen* abgetrennt, indem man die Lösung der beiden Kohlenwasserstoffe in Xylol mit Chloranil zum Sieden erhitzt. Dabei wird das Dihydropentacen zum sehr schwer löslichen violettblauen *Pentacen* dehydriert, während *Pentaphen* in der Mutterlauge unverändert bleibt¹. Andere Dehydrierungsmethoden sind das Leiten des Kohlenwasserstoffgemisches über erhitztes Kupfer oder Kochen mit Phenanthrenchinon in Nitrobenzol².



Eigenschaften. *Pentaphen* krystallisiert in schwach gelblich-grünen, flachen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 257° (unkorr.), die in Lösung eine blaue Fluorescenz zeigen. *Absorptionsspektrum* s. Abb. 35. Es bildet ein *Dipikrat*, F: 184°.

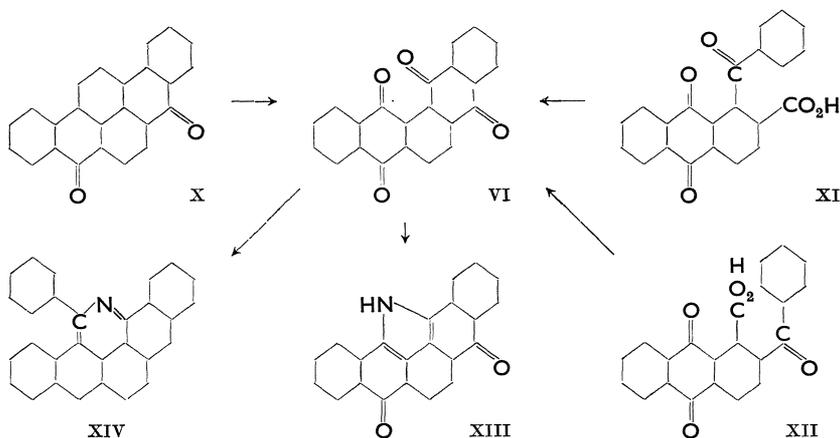
Oxydation. Bei der Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig liefert es *Pentaphen-5.14, 8.13-dichinon* VI¹. Die Konstitution dieses *Dichinons*, und damit auch die des Kohlenwasserstoffes, ergibt sich

¹ CLAR, E., u. FR. JOHN: B. 64, 986 (1931).

² CLAR, E., u. FR. JOHN: B. 63, 2967 (1930).

aus der Tatsache, daß es sich mit *Hydrazin* zum *3,4,9,10-Dibenz-1,2-diaza-pyren-5,8-chinon VIII* kondensieren läßt^{1,2}.

Pentaphen addiert zweimal Maleinsäure-anhydrid unter Bildung von IX³. Das *Dichinon VI* ist bereits vor dem *Pentaphen* bekannt gewesen.



SCHOLL und NEUMANN² erhielten es bei der Oxydation des *3,4,9,10-Dibenzpyren-5,8-chinons X* mit Chromsäure. Es läßt sich auch aus *1-Benzoyl-anthrachinon-2-carbonsäure XI* oder *2-Benzoyl-anthrachinon-1-carbonsäure XII* durch Wasserentziehung darstellen. Mit Benzylamin kondensiert sich VI zu XIII und XIV⁴.

Homologe. Von Homologen des *Pentaphen* sind ein *2,11-Dimethyl-* und ein *2,10-Dimethyl-pentaphen* bekanntgeworden, die beide bei 325° schmelzen. Wegen des gleichen Schmelzpunktes und unter Berücksichtigung der bei Pyrolysen häufigen Umlagerungen wäre die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe in Erwägung zu ziehen⁵. Ein *Dimethyl-pentaphen* vom Schmelzpunkt 189° wird in einer Patentschrift beschrieben⁶. Der niedrige Schmelzpunkt und die Bildungsweise lassen aber die Einheitlichkeit des Kohlenwasserstoffes sehr unwahrscheinlich erscheinen.

Biochemisches Verhalten. *Pentaphen* und seine Dimethylderivate haben sich im Tierversuch als *nicht krebserregend* erwiesen⁷.

¹ CLAR, E., u. FR. JOHN: B. **64**, 986 (1931).

² SCHOLL u. NEUMANN: B. **55**, 118 (1922).

³ CLAR, E.: B. **64**, 2194 (1931).

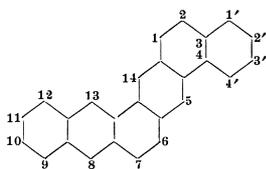
⁴ SCHOLL, WANKA u. DEHNERT: B. **69**, 2428 (1936). — Vgl. SCHOLL, v. HORNUFF u. MEYER: B. **69**, 706 (1936).

⁵ CLAR, E., u. FR. JOHN: B. **64**, 986 (1931). Die dortige Schmelzpunktangabe von 225° ist ein Druckfehler.

⁶ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 481819; C. **1930 I**, 1053.

⁷ COOK, HEGGER, KENNAWAY u. MAYNEORD: Proc. Roy. Soc. London (B) **111**, 455 (1932).

11.) 3.4-Benzpentaphen.

Phenanthro-[2'. 3' : 1. 2]-anthracen.

Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes ließ J. W. Cook¹ 2-Methyl-1-naphthyl-magnesiumbromid auf Anthracen-1-carbonsäurechlorid einwirken. Das erhaltene Keton I wurde der wasserabspaltenden *Pyrolyse* unterworfen. Da sich II auch aus dem Diketon III bildet², ist bei I wie beim 2-Methyl-1.1'-dinaphthylketon (s. S. 142, 146) Umlagerung anzunehmen, so daß sich 3.4-Benz- statt 1.2-Benzpentaphen bildet.

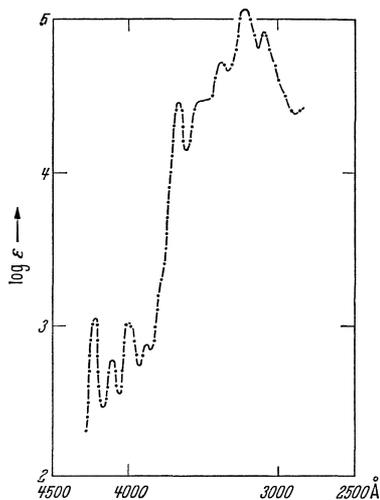
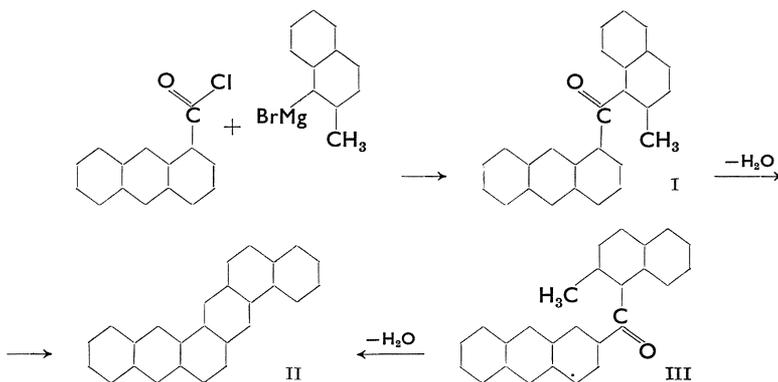


Abb. 36. Absorptionsspektrum des 3.4-Benzpentaphens in Benzol nach E. CLAR: B. 72, 2143 (1939). Lage der Banden in Å: 4230, 4110, 3990; 3680, 3560, 3400; 3240, 3120.



Eigenschaften. 3.4-Benzpentaphen krystallisiert aus Xylol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 281—282°, die mit konzentrierter Schwefelsäure keine charakteristische Färbung geben. *Absorptionsspektrum* s. Abb. 36.

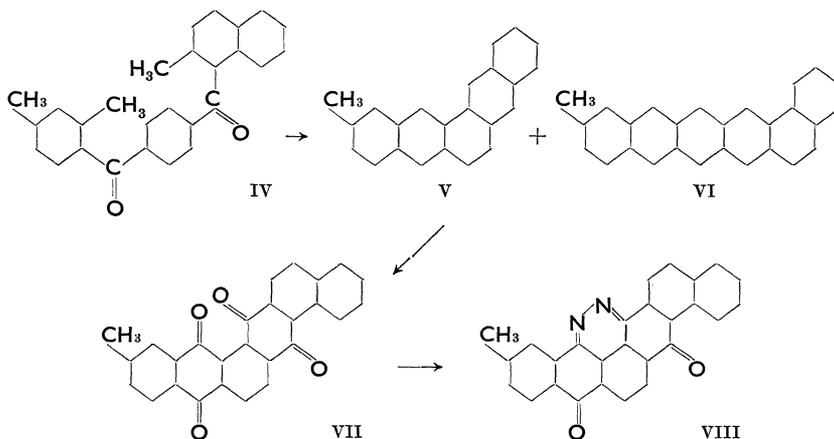
Homologe. E. CLAR, FR. JOHN und R. AVENARIUS³ stellten das Diketon IV dar und unterwarfen es der Pyrolyse. 11-Methyl-3.4-benzpentaphen V ist das Hauptprodukt, während 10-Methyl-1.2-benzpentaphen VI nur in sehr geringer Menge entsteht. Der Kohlenwasserstoff V ließ sich mit Chromsäure in Eisessig zum Dichinon VII oxydieren,

¹ COOK, J. W.: Soc. 1931, 499.

² WINTERSTEIN, A., u. K. SCHÖN: H. 230, 156 (1934).

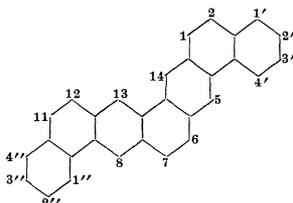
³ CLAR, E., FR. JOHN u. R. AVENARIUS: B. 72, 2139 (1939).

das mit Hydrazin das *Diaza-pyren*-Derivat VIII gibt, wodurch die Konstitution von Kohlenwasserstoff V und *Dichinon* VII bewiesen ist.



11-Methyl-3,4-benzpentaphen krystallisiert in schwach grün-gelben, sublimierbaren Blättchen vom Schmelzpunkt 315—316°. Sein *Dichinon* VII ist gelb und VIII ist ein rotbrauner Küpenfarbstoff.

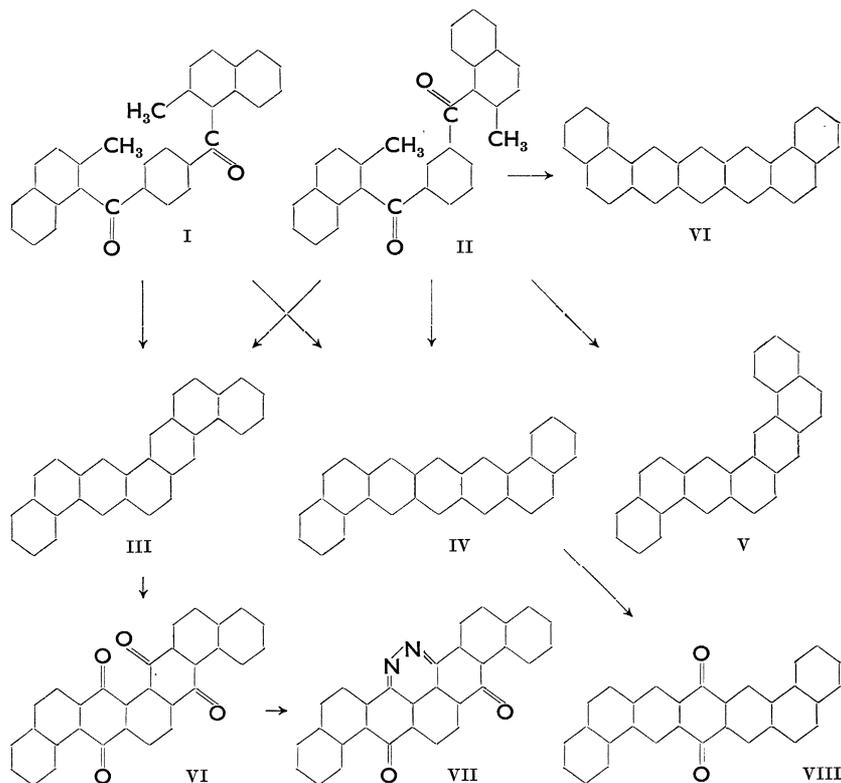
12.) 3,4, 9,10-Dibenzpentaphen.



E. CLAR, FR. JOHN und R. AVENARIUS¹ unterwarfen die beiden Diketone I und II der wasserabspaltenden Pyrolyse. Dabei könnten sich die Kohlenwasserstoffe III, IV, V und VI bilden. Tatsächlich entstehen aber nur ein *3,4, 9,10-Dibenzpentaphen* III und *1,2, 8,9-Dibenzpentacen* IV. Nach den bei der Bildung der Dibenzanthracene (S. 142, 146) beobachteten Umlagerungen ist ein anderes Ergebnis kaum zu erwarten. Es zeigt sich auch hier, daß die Bildung der *trans-bisangularen* Kohlenwasserstoffe vor den *cis-bisangularen* so stark bevorzugt ist, daß die ersteren selbst dann entstehen, wenn dabei eine Umlagerung der Ketone notwendig ist.

Die Konstitution des *3,4, 9,10-Dibenzpentaphens* wurde durch Oxydation zum *Dichinon* VI bewiesen, das mit Hydrazinhydrat

¹ CLAR, E., FR. JOHN u. R. AVENARIUS: B. **72**, 2139 (1939).



Dinaphtho-[2'.1': 3.4][1''.2'': 9.10]-1.2-diaza-pyren-5.8-chinon VII liefert. Der Kohlenwasserstoff IV kann dagegen nur ein *Monochinon* VIII geben, das nicht mit Hydrazin kondensierbar ist.

Eigenschaften. 3,4,9,10-Dibenzpentaphen ist ein sehr schwer löslicher, bei hoher Temperatur sublimierbarer Kohlenwasserstoff, der aus Xylol schwachgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 398 bis 399° (unkorr.) bildet, deren Lösungen blau fluorescieren. *Absorptionsspektrum* siehe Abb. 37. Das *Dichinon* ist gelb, gibt eine orangerote Küpe mit alkalischem Hydrosulfit und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure bräunlichgelb. Das *Diaza-pyren-Derivat* VII kristallisiert in seidig-braunen Blättchen, die mit violetter Farbe verküppbar sind und sich in konzentrierter Schwefelsäure rotviolett lösen.

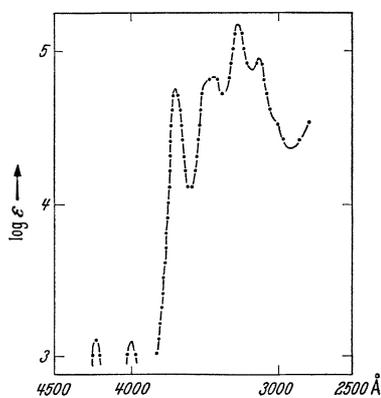
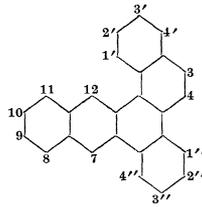


Abb. 37. Absorptionsspektrum des 3,4,9,10-Dibenzpentaphens in Benzol nach E. CLAR: B. 72, 2143 (1939). Lage der Banden in Å: 4230, 3990; 3680, 3430; 3260, 3130.

13.) 1,2,5,6-Dibenztetraphen.

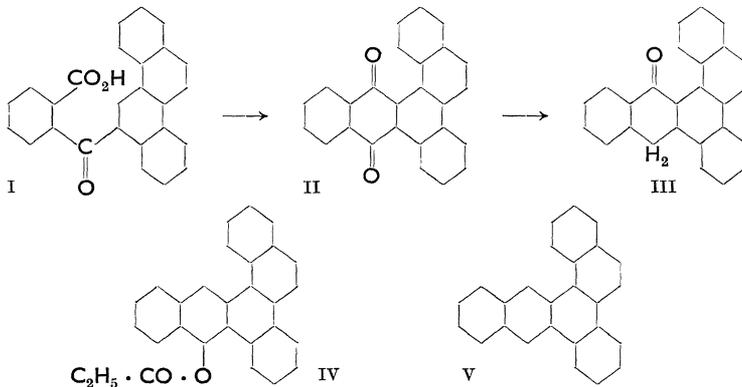
Naphtho-[2'.3':1.2]-chrysen.

Das *Chinon* II ist durch Einwirkung von Phthalanhydrid auf Chrysen in Gegenwart von Aluminiumchlorid über die *Chrysenoyl-o-benzoessäure* I dargestellt worden¹. *1,2,5,6-Dibenztetraphen-7.12-chinon* II (1,2-Phthaloyl-chrysen), das aus der *Ketonsäure* durch Erhitzen mit Benzoylchlorid und α -Chlornaphthalin gewonnen werden kann, schmilzt bei 272° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure erst blaugrün, dann blaugrau.

Die Reduktion dieses Chinons wurde von H. BEYER und J. RICHTER² studiert.

Die *Zinkstaubschmelze* nach CLAR liefert hier ausnahmsweise das *Anthron*derivat III, welches auch durch *Zinkstaubdestillation* aus dem *Propionoxy-Derivat* IV erhältlich ist. Letzteres wird aus dem Chinon durch Reduktion mit farblosem Phosphor, Jod und Propionsäure gewonnen.

Alle Versuche aus dem Anthron III den *Grundkohlenwasserstoff* V darzustellen, scheiterten an dem Widerstand, den das Sauerstoffatom der weiteren Reduktion entgegensetzt. Hingegen konnte das in Toluol gelöste Chinon II nach CLEMMENSEN zu einem Kohlenwasserstoffgemisch reduziert werden, das nach der chromatographischen Reinigung mit Selen zum Kohlenwasserstoff V dehydriert wurde².

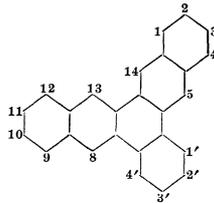


¹ Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel: Schwz. P. 179440 (1935). — I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 652912 (1934). — Vgl. C. **1936 I**, 2637; **1938 I**, 2064.

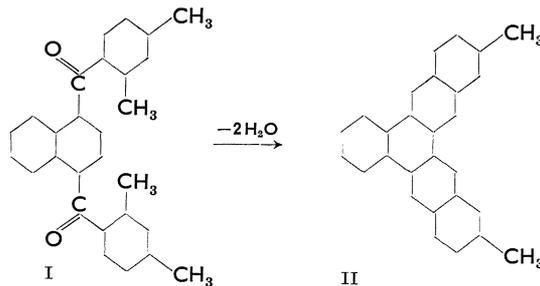
² BEYER, H., u. J. RICHTER: B. **73**, 1319 (1940).

Eigenschaften. *1,2,5,6-Dibenzotetraphen* (Naphtho-[2'.3':1.2]-chrysen) V kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 185—186°, die konzentrierter Schwefelsäure keine charakteristische Färbung erteilen. Mit Antimonpentachlorid in Chloroform entsteht zuerst eine tief rotviolette Färbung, die allmählich in Grün, Gelb und schließlich in Braunviolett übergeht. Mit Trinitrobenzol bildet der Kohlenwasserstoff eine in scharlachroten Nadelbüscheln kristallisierende, bei 169° schmelzende *Molekülverbindung* im Verhältnis 1:1¹.

14.) 6.7-Benzpentaphen.



Dieser Kohlenwasserstoff ist noch nicht bekannt. Ein *2.11-Dimethyl-6.7-benzpentaphen* (Di- β -methylnaphtho-1.2,3.4-naphthalin) II wird in einer Patentschrift² beschrieben. Es soll durch Pyrolyse aus 1.4-Dimethylnaphthalin I entstehen.



Wegen der bei Pyrolysen sehr häufigen Umlagerungen wird man die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffes solange nicht als gesichert ansehen können, bis das Dichinon daraus dargestellt und dieses mit Hydrazin-Hydrat zu einem *Diaza-pyren-Derivat* kondensiert worden ist. Der niedrige Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes von 188° läßt es auch möglich erscheinen, daß sich durch Zersplitterung ein *Methyl-tetraphen* gebildet hat.

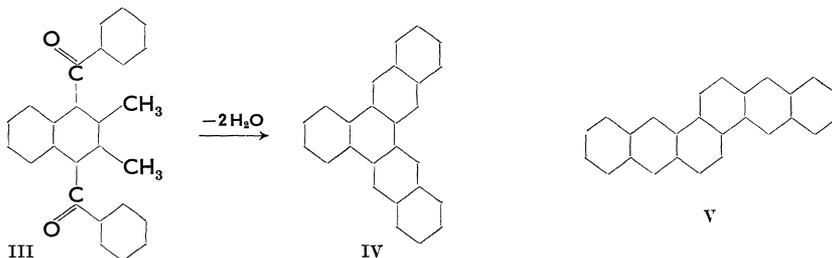
Eine andere Synthese des 6.7-Benzpentaphens ist vom 2.3-Dimethylnaphthalin aus versucht worden³. Dieses reagiert in Gegenwart von Aluminiumchlorid leicht zweimal mit Benzoylchlorid unter Bildung von 2.3-Dimethyl-1.4-dibenzoylnaphthalin III. Die Pyrolyse dieses Diketons

¹ BEYER, H., u. J. RICHTER: B. **73**, 1319 (1940).

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 481819 (1925); C. **1930 I**, 1053.

³ CLAR, E.: Privatmitteilung.

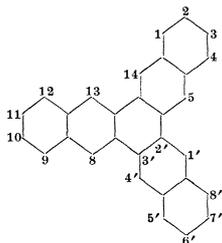
ergibt jedoch keine Spur von IV. Es tritt zum größten Teil Zersetzung ein. Nur eine sehr kleine Menge von *Anthraceno*-[2'.1':1.2-]anthracen V



(s. S. 163) war entstanden. Möglicherweise enthielt das technische 2.3-Dimethylnaphthalin etwas 2.6-Dimethylnaphthalin, das mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid leicht 2.6-Dimethyl-1.5-dibenzoylnaphthalin liefert und so bei der Pyrolyse zur Bildung von V Anlaß geben könnte, oder es müßte eine komplizierte Umlagerung angenommen werden. Jedenfalls geht aus diesem Versuch hervor, daß die Neigung zur Bildung von IV sehr gering sein muß.

15.) Naphtho-[2'.3':6.7]-pentaphen.

Trinaphthylen-(2.3).

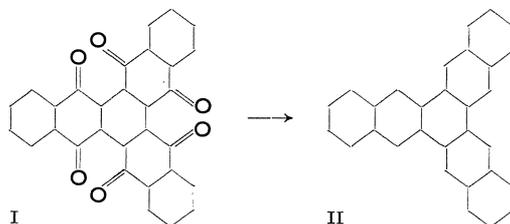


Naphtho-[2'.3':6.7]-*pentaphen* (*Trinaphthylen*) wurde von E. ROSENHAUER, FR. BRAUN, R. PUMMERER und G. RIEGELBAUER¹ beschrieben, aber erst von A. LÜTTRINGHAUS und R. FICK bzw. PUMMERER, PFAFF und RIEGELBAUER² in seiner Konstitution erkannt, nachdem es in der zuerst erwähnten Arbeit für ein *2.3-Dinaphthylen* gehalten worden war. *Naphtho-pentaphen* II läßt sich aus *Triphthalylbenzol* I durch Zinkstaubdestillation oder mit Jodwasserstoff gewinnen. *Triphthalylbenzol* oder *Naphtho*-[2'.3':6.7]-*pentaphen*-5.14, 8.13, 1'.4'-*trichinon* wird durch Polymerisation von 1.4-Naphthochinon gewonnen, indem man es mit Pyridin zum Sieden erhitzt, in seine Lösung in Eisessig und Pyridin Luft einleitet, es mit Nitrobenzol, Pyridin und Eisessig oder

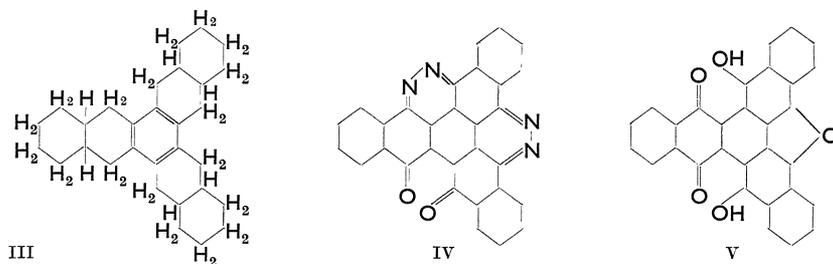
¹ ROSENHAUER, E., FR. BRAUN, R. PUMMERER u. G. RIEGELBAUER: B. **70**, 2281 (1937).

² LÜTTRINGHAUS, A., u. R. FICK bzw. PUMMERER, PFAFF u. RIEGELBAUER: B. **71**, 2569 (1938). — Badische Anilin- und Soda-Fabrik: DRP. 350738 u. 353221; Frdl. **14**, 488.

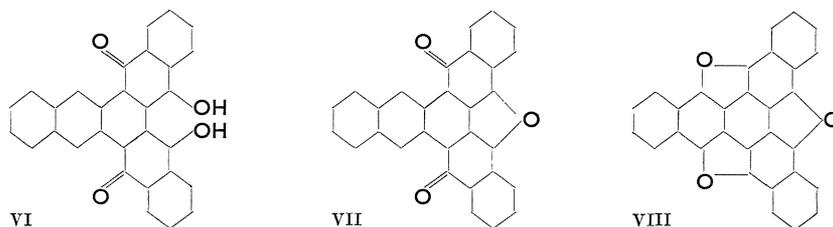
nur mit Wasser unter Druck erhitzt. Das so erhaltene Triphthalylbenzol ist nicht identisch mit dem von SCHOLL, WANKA und DEHNERT¹ aus 2.3-Dichlornaphthochinon und Kupferpulver dargestellten Kondensationsprodukt, dem eine andere Konstitution zukommen muß.



Eigenschaften. *Naphtho*-[2'.3':6.7]-*pentaphen* II bildet farblose, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 392° (korr.), die in Lösung blau fluorescieren und sich in heißer Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Mit Pikrinsäure entsteht ein in roten Prismen kristallisierendes *Pikrat*, das über 260° schmilzt. Mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor unter Druck wird es bis zum *Tetrakosi-hydro-Derivat* III reduziert.



Das *Trichinon* I bildet glänzende gelbe Prismen, die sich über 400° zersetzen und in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich sind. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine gelbgrüne Küpe. Mit Salpetersäure unter Druck erhitzt bildet es Mellithsäure. Mit Hydrazinhydrat gibt Triphthalylbenzol ein *Bisdiazin* IV. Interesse können auch die Reduktionsprodukte des Triphthalylbenzols beanspruchen. Mit milden Reduktionsmitteln entsteht zunächst das grüne *Anhydrochinhydron* V. Reduktion mit Jodwasserstoff führt zu dem blauen *Dioxy-*

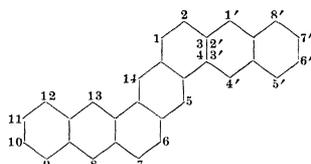


¹ SCHOLL, WANKA u. DEHNERT: B. **69**, 2433 (1936).

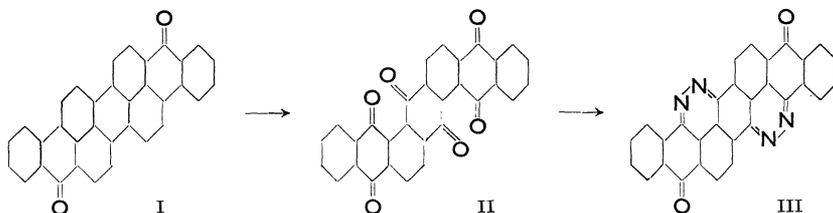
chinon VI und zum violetten Chinon VII¹. Durch Kondensation von 1.4-Naphthochinon mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol² oder in Chlorbenzol³ wird das schwach graugelbe, unlösliche und sublimierbare *Trioxido-trinaphthylen* VIII erhalten.

16.) Naphtho-[2'. 3' : 3. 4]-pentaphen.

Dinaphtho-[2'. 3' : 1. 2], [2''. 3'' : 5. 6]-*anthracen*.



Das *Trichinon* II dieses Kohlenwasserstoffes wurde zuerst in einer Patentschrift der *I. G. Farbenindustrie A.G.*⁴ beschrieben. Zu seiner Darstellung wird *Isoviolanthron* I mit Chromsäure oxydiert:



SCHOLL und MEYER⁵, die diese Oxydation später ebenfalls ausführten, reduzierten das Trichinon II, das sie mit *Indochinonanthren* bezeichneten, zur *Hexahydroverbindung* des Grundkohlenwasserstoffes, die mit Kupferpulver sublimiert VII lieferte.

Ein zweiter Weg von SCHOLL und MEYER⁶ geht vom *1.5-Dimxyloyl-anthrachinon* IV aus, das mit verdünnter Salpetersäure unter Druck zur Tetracarbonsäure V oxydiert wird. Diese wird zuerst mit Zinkstaub, Natronlauge und ammoniakalischer Kupferlösung bei 200° und dann mit Jodwasserstoff in Essigsäure-anhydrid über Zwischenstufen zu VI reduziert und kondensiert. VI gibt bei der Zinkstaubdestillation den Grundkohlenwasserstoff VII.

Eigenschaften. *Naphtho*-[2'. 3' : 3. 4]-*pentaphen* VII bildet gelbe, kleine Blättchen, die sublimierbar und sehr schwer löslich sind. Die Lösungen zeigen eine blaue Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Kohlenwasserstoff in der Kälte unlöslich. *1.2, 5.6-Di-*

¹ PUMMERER, PFAFF, RIEGELBAUER u. ROSENHAUER: B. **72**, 1623 (1939).

² MARSCHALK, CH.: Bl. (5) **5**, 304 (1938). — ERDTMANN: Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 231 (1933).

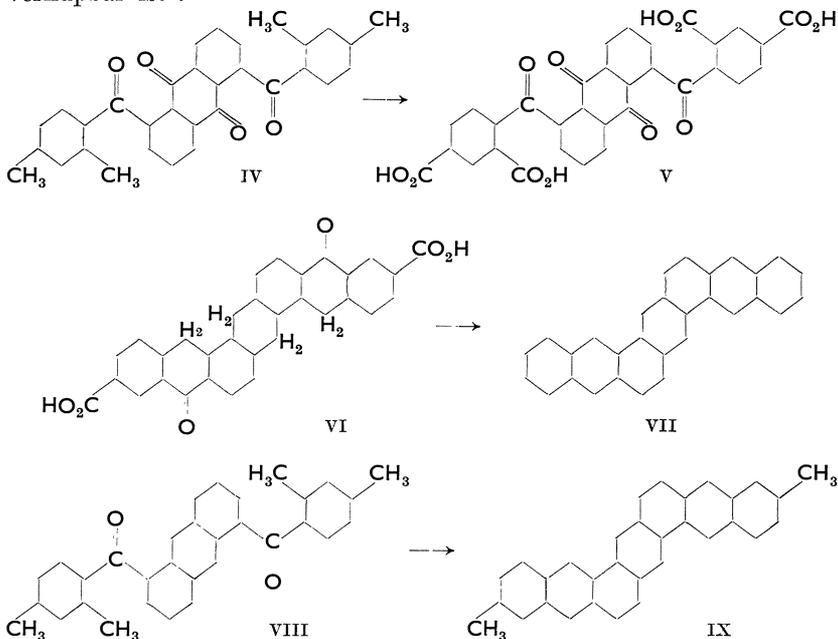
³ RIEGELBAUER, G.: Diss. Erlangen 1938.

⁴ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 487725 (1926); C. **1930** **I**, 3240. — Vgl. GRASSELLI DYESTUFF CORP.: A. P. 1706493 (1927); C. **1929** **I**, 3039.

⁵ SCHOLL u. MEYER: B. **61**, 2550 (1928); **65**, 1396 (1932).

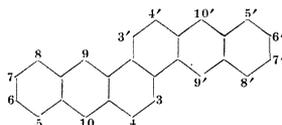
⁶ SCHOLL u. MEYER: **65**, 1396 (1932).

phthalyl-anthrachinon II krystallisiert in hellgelben Prismen, die sublimierbar sind und mit alkalischem Hydrosulfit eine rote Küpe geben, aus der mit Luft eine chinhydronartige Verbindung ausfällt. Mit Hydrazin-Hydrat gibt das Trichinon ein rotbraunes *Diazin*, das mit blauer Farbe verküpfbar ist¹.



Homologe. 7'.10-Dimethyl-naphtho-[2'.3':3.4]-pentaphen IX kann durch Pyrolyse des Diketons VIII dargestellt werden, das aus Anthracen-1.5-dicarbonsäurechlorid und m-Xylol mit Eisenchlorid gewonnen wird².

17.) Anthraceno-[2'.1':1.2]-anthracen.



Zur Synthese dieses Kohlenwasserstoffes stellten E. CLAR, H. WALLENSTEIN und R. AVENARIUS³ aus 2.6-Dimethylnaphthalin und Benzoylchlorid mit Aluminiumchlorid zunächst das *Diketon* I dar, das bei der Pyrolyse unter Verlust von Wasser *Anthraceno-[2'.1':1.2]-anthracen* II liefert.

¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 471377 (1926); C. **1929 I**, 2705. — Vgl. SCHOLL u. MEYER: B. **61**, 2550 (1928).

² SCHOLL u. MEYER: B. **65**, 1396 (1932).

³ CLAR, E., H. WALLENSTEIN, u. R. AVENARIUS: B. **62**, 950 (1929).

Eigenschaften. Es bildet aus Xylol oder Nitrobenzol schwerlösliche, intensiv gelbe Blättchen oder Sternchen, die bei etwa 400° schmelzen, sich in konzentrierter Schwefelsäure erst braun, dann grün lösen und in organischen Lösungsmitteln eine tiefblaue Fluoreszenz zeigen. *Absorptionsspektrum* s. Abb. 38.

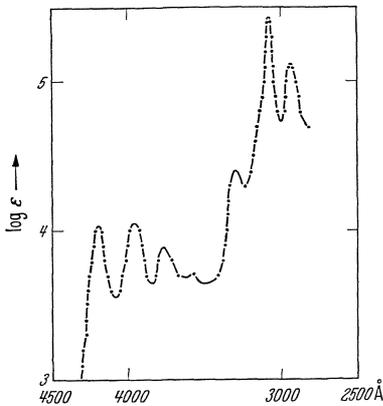
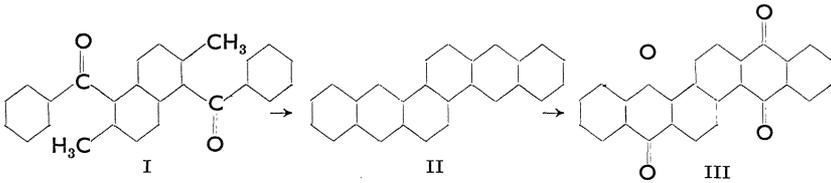


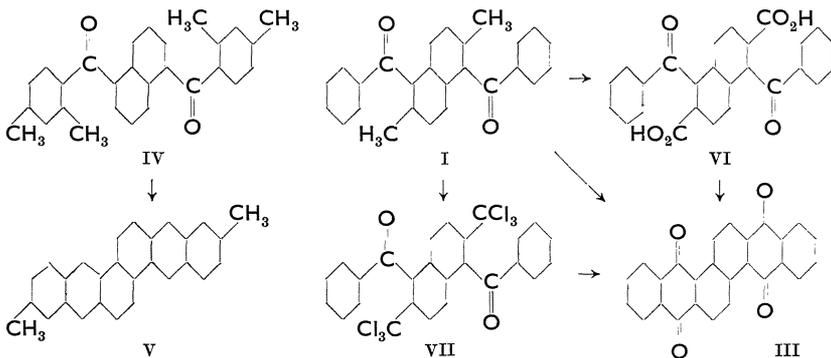
Abb. 38. Absorptionsspektrum des *Anthraceno*-[2'.1':1.2]-*anthracens* in Benzol nach E. CLAR: B. 65, 510 (1932). Lage der Banden in Å: 4200, 3960, 3770, 3580; 3290; 3070, 2940.

Oxydation. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig gibt der Kohlenwasserstoff *Anthrachinono*-[2'.1':1.2]-*anthrachinon* III, das sehr schwerlöslich ist und in goldgelben bis messingfarbenen Blättchen kristallisiert, die bei etwa 395° schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Dichinon braunrot und gibt mit alkalischem Hydrosulfit eine rotbraune Küpe.

Ein 6,6'-*Dimethyl-anthraceno*-[2'.1':1.2]-*anthracen* V kann nach einer Patentschrift der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*¹ durch Destillieren von 1,5-Di-*m*-xyloyl-naphthalin IV über aktive Kohle erhalten werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 378—379°.



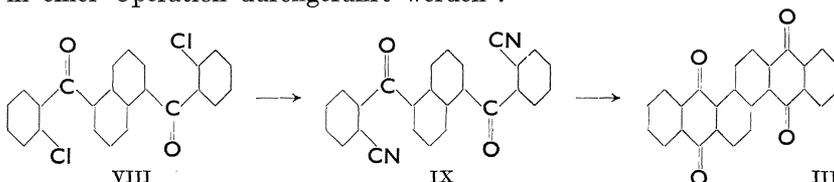
Anthrachinono-[2'.1':1.2]-*anthrachinon* III ist aus dem 2,6-Dimethyl-1,5-dibenzoyl-naphthalin I von CLAR, WALLENSTEIN und AVENARIUS l. c. später noch von der *I. G. Farbenindustrie A.G.* nach zwei



¹ *I. G. Farbenindustrie A.-G.*: DRP. 481819 (1925); C. 1930 I, 1053.

anderen Verfahren dargestellt worden. Das eine Verfahren besteht darin, das Diketon I mit Selenioxyd zur *Dicarbonsäure* VI zu oxydieren, die dann mit verschiedenen Kondensationsmitteln den doppelten Ring-schluß zu III eingeht¹. Beim zweiten Verfahren wird das Diketon I unter Belichtung zur *Hexachlorverbindung* VII² chloriert, die gleichzeitig verseift und ringgeschlossen werden kann.

Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man Naphthalin mit o-Brom-benzoylchlorid und Aluminiumchlorid zweimal zur Reaktion bringt und im entstandenen Diketon VIII die Bromatome mit Kupfercyanür gegen CN-Gruppen austauscht. Das *Dinitril* IX kann nun stufenweise verseift und ringgeschlossen oder beide Reaktionen können in einer Operation durchgeführt werden³.

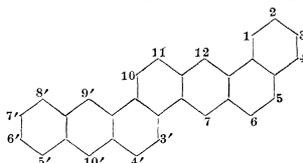


Nach diesen drei Verfahren sind auch einfache Abkömmlinge des Anthrachinono-[2'.1':1.2]-anthrachinons dargestellt worden.

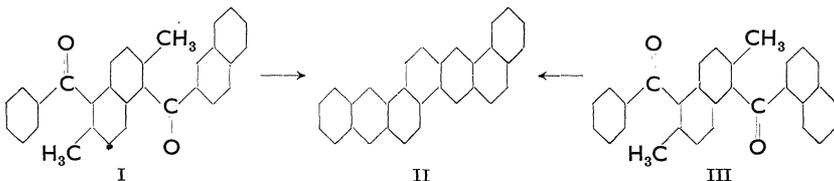
Biochemisches Verhalten. Anthraceno-[2'.1':1.2]-anthracen wirkt *nicht krebserregend*⁴.

18.) Anthraceno-[2'.1':8.9]-tetraphen.

4. 5-Benzo-naphtho-[2'.1':10.11]-chrysen.



Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf 2.6-Dimethyl-1.2'-dinaphthyl-ke-ton bzw. 2.6-Dimethyl-1.1'-dinaphthyl-ke-ton in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielt J. W. COOK⁵ die Diketone I bzw. III.



¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 368930 (1931); C. **1932 II**, 777.

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 595025 (1932); C. **1934 II**, 3440.

³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 694890 (1930); C. **1931 I**, 3290; E. P. 353113 (1930); C. **1931 II**, 2664; It. P. 289452 (1930); C. **1936 II**, 3594.

⁴ COOK, HIEGER, KENAWAY u. MAYNEORD: Proc. Roy. Soc. London (B) **111**, 455 (1932).

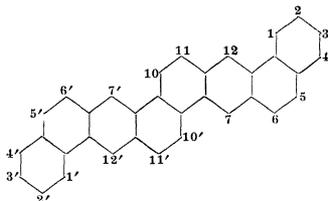
⁵ COOK, J. W.: Soc. **1931**, 499.

Beide Diketone geben bei der Pyrolyse unter Abspaltung von Wasser denselben Kohlenwasserstoff II. Es muß demnach wie bei der Pyrolyse des 2-Methyl-1.1'-dinaphthyl-ketons (s. S. 142, 146) eine Umlagerung stattgefunden haben.

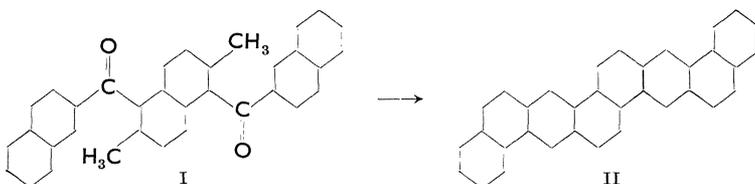
Eigenschaften. *Anthraceno-[2'.1': 8.9]-tetraphen* II kristallisiert aus Tetralin in sehr schwer löslichen, sublimierbaren, goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 435—440° (zers.).

19.) Tetrapheno-[9'.8': 8.9]-tetraphen.

2. 3, 8. 9-Di-(naphtho-1'. 2')-chrysen.



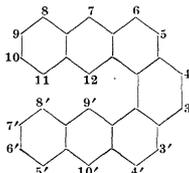
L. F. FIESER und E. M. DIETZ¹ stellten diesen Kohlenwasserstoff durch Pyrolyse des *Diketons* I dar, das sie durch doppelte Einwirkung



von 2-Naphthoylechlorid und Aluminiumchlorid auf 2.6-Dimethylnaphthalin gewannen.

Eigenschaften. *Tetrapheno-[9'.8': 8.9]-tetraphen* II kristallisiert in sublimierbaren, orangefarbigen Blättchen vom Schmelzpunkt 500°, die sehr schwer löslich sind. Es besitzt *keine cancerogene Aktivität*².

20.) Anthraceno-[1'.2': 1.2]-tetraphen.



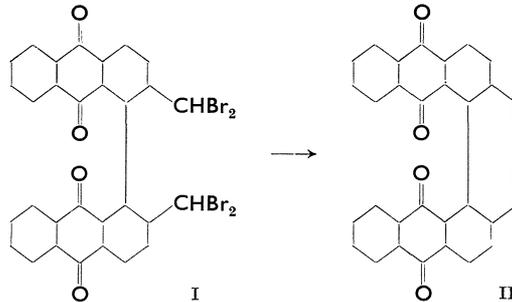
Ein *Dichinon* dieses Kohlenwasserstoffes wird durch Reduktion ω -Tetrabrom-2.2'-dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl I beim Kochen in Aceton mit Natriumjodid erhalten³. Das 3. 4, 5. 6-Diphthalyl-phen-

¹ FIESER, L. F., u. E. M. DIETZ: B. **62**, 1827 (1929).

² COOK, HIEGER, KENAWAY u. MAYNEORD: Proc. Roy. Soc. London (B) **111**, 455 (1932).

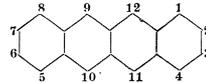
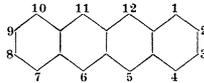
³ Höchst: DRP. 260662 (1911).

anthren II ist ein gelber Küpenfarbstoff. Seine Reduktion zum Kohlenwasserstoff wurde nicht durchgeführt.



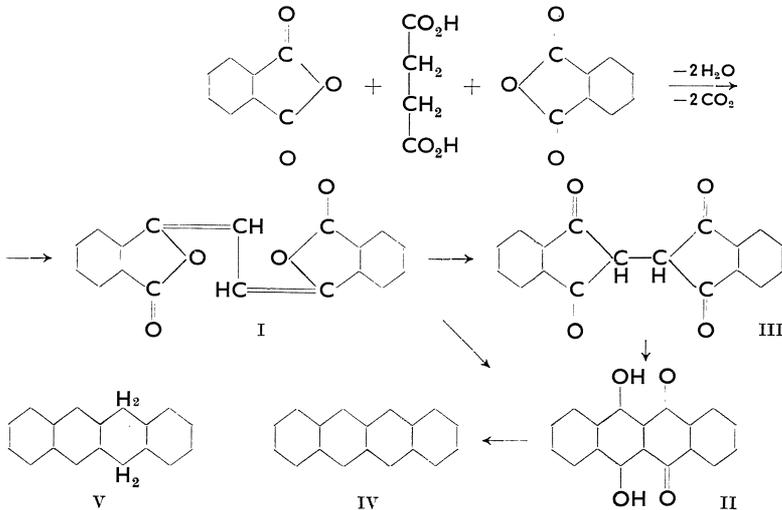
IV. Kohlenwasserstoffe, die vier linear kondensierte Benzolringe enthalten.

1.) Tetracen.



Naphthacen. 2,3-Benzanthracen. Ruben.

Die erste Synthese des Tetracens geht von einer Kondensation zwischen Bernsteinsäure und Phthalanhydrid unter Mitwirkung von Natriumacetat aus. Mit Natriummethylat wird das entstandene *Äthin-diphthalid* I zu dem Dinatriumsalz des *Dioxy-tetracenchinons* II (Iso-äthin-diphthalid) und zu *Bis-diketo-hydrinden* III umgelagert¹, durch

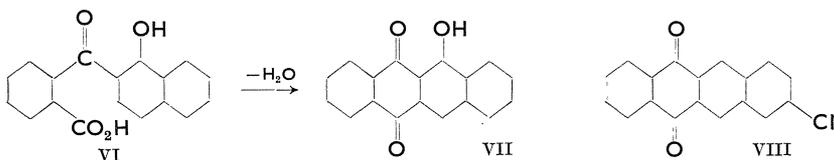


¹ GABRIEL u. MICHAEL: B. **10**, 1559, 2207 (1877); **11**, 1682 (1878). — ROSER: B. **17**, 2744 (1884). — NATHANSON: B. **26**, 2582 (1893). — GABRIEL u. LEUPOLD: B. **31**, 1159, 1272 (1898).

dessen Oxydation ebenfalls *Dioxytetracenchinon* II entstehen soll¹. Die Zinkstaubdestillation von II ergibt *Tetracen* IV neben *5.12-Dihydro-tetracen* V, das sich allein bildet, wenn die Reduktion mit Jodwasserstoff ausgeführt wird¹.

Die Umwandlung des *Bis-indandions* III in *Dioxytetracenchinon* II läßt sich auch mit Ammoniak, Natriumacetatlösung oder Pyridin bewirken². Sie ist in verschiedener Weise gedeutet worden^{2,3}. *Dioxytetracenchinon* II läßt sich auch aus *Athin-diphthalid* durch eine Schmelze mit Aluminiumchlorid-Natriumchlorid gewinnen⁴. Es läßt sich ferner aus Phthalanhydrid und 1.4-Dioxy-naphthalin in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze darstellen⁵.

Einen anderen Weg zur Darstellung von Tetracenderivaten beschritten DEICHLER und WEIZMANN⁶. Sie kondensierten 1-Naphthol und Phthalanhydrid mittels Schwefelsäure und Borsäure, oder besser



mit Borsäure allein zur *1-Oxy-2-naphthoyl-o-benzoesäure* VI. Der Ringschluß mit Schwefelsäure liefert *6-Oxy-tetracen-5.12-chinon* VII, das bei der Zinkstaubdestillation *Tetracen* IV und sein *Dihydroderivat* V gibt.

Diese Synthese wurde auch mit 1.5-Dioxy-naphthalin ausgeführt⁷. Eine andere Möglichkeit, mit Hilfe der Phthalanhydrid-Synthese zu Abkömmlingen des Tetracenchinons zu kommen, ist beim 2-Chlornaphthalin gegeben. Dieses kondensiert sich mit Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid zu einer *2-Chlornaphthoyl-o-benzoesäure*, die beim Ringschluß *8-Chlortetracen-5.12-chinon* VIII ergibt. Seine Konstitution wurde durch Abbau zu *Anthrachinon-2.3-dicarbonsäure* bewiesen⁸.

Nach SCHROETER⁹ reagiert Phthalanhydrid mit Tetralin in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Bildung der *Ketonsäure* IX. Diese liefert beim Ringschluß *1.2.3.4-Tetrahydro-tetracenchinon* XI und *1.2.3.4-Tetrahydro-tetraphenchinon* X. Nach E. CLAR¹⁰ läßt sich aus XI durch Destillation mit Zinkstaub und Kupferpulver leicht Tetracen gewinnen. Mit Brom ist XI von L. F. FIESER¹¹ zum *5.12-Tetracenchinon* dehydriert

¹ LIEBERMANN: B. **30**, 3137 (1897). — GABRIEL u. LEUPOLD: B. **31**, 1272 (1898). — Vgl. KAUFMANN: B. **30**, 382 (1897).

² WANAG, G.: B. **70**, 274 (1937).

³ POSNER, TH., u. R. HOFMEISTER: B. **59**, 1827 (1926).

⁴ CLAR, E.: Privatmitteilung.

⁵ RAUDNITZ, H.: B. **62**, 509 (1929).

⁶ DEICHLER u. WEIZMANN: B. **36**, 547, 719 (1903). — BAYER: DRP. 298345 (1916).

⁷ BENTLEY, FRIEDL, THOMAS u. WEIZMANN: Soc. **91**, 411, 1588 (1907).

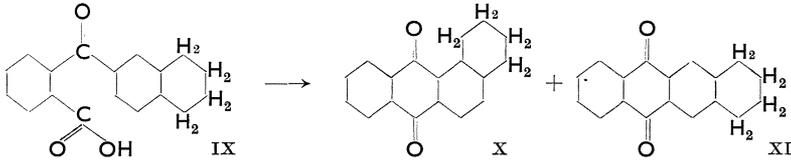
⁸ HELLER: B. **45**, 671 (1912); **46**, 1497 (1913).

⁹ SCHROETER: B. **54**, 2242 (1921). — Tetralingesellschaft: DRP. 346673 (1918).

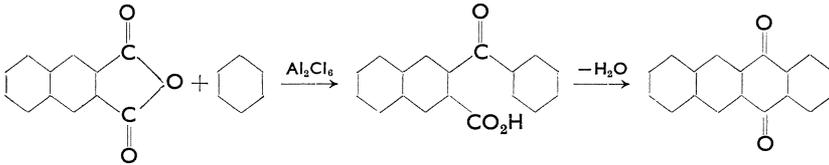
¹⁰ CLAR, E.: B. **65**, 517 (1932).

¹¹ FIESER, L. F.: Am. Soc. **53**, 2329 (1931).

worden. Tetracen wird ferner als Nebenprodukt bei der in der Hauptmenge zu Tetraphen führenden Zinkstaubdestillation des 2-Methyl-1-benzyl-naphthalins gewonnen (s. S. 131).

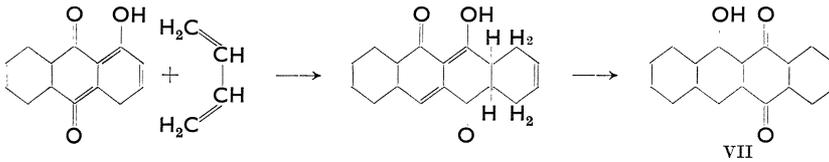


Statt aus Phthalanhydrid und einem Naphthalinderivat kann das Skelett des Tetracens auch aus Naphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid und Benzolderivaten aufgebaut werden, z. B.¹:

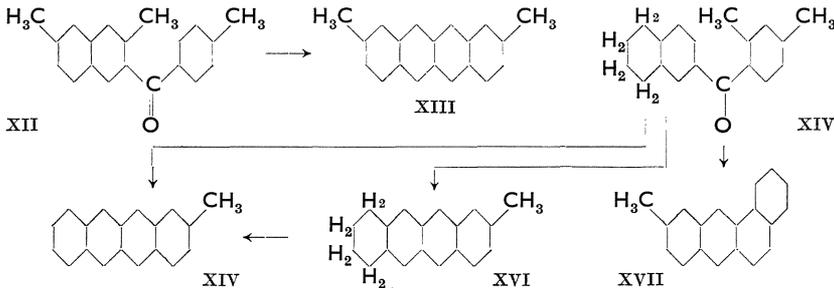


Auf diese Weise sind eine ganze Anzahl Tetracenderivate dargestellt worden¹.

Auch durch eine Diensynthese aus 1-Oxy-4.9-anthrachinon und Butadien ist 6-Oxy-naphthacen-5.12-chinon VII erhalten worden².



Aus den Ketonen XII und XIV sind die *Tetracenderivate* XIII bzw. XIV, XVI und das *Methyltetraphen* XVII durch Pyrolyse dargestellt worden³.

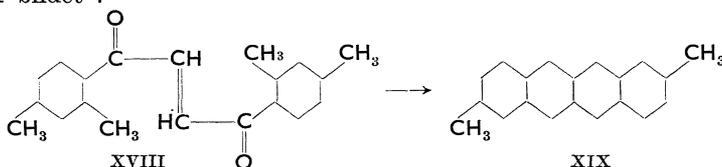


¹ WALDMANN u. MATHIOWETZ: B. **64**, 1713 (1931). — WEIZMANN, HASKELBERG u. BERLIN: Soc. **1939**, 398. — WALDMANN u. POLAK: J. pr. (N. F.) **150**, 113, 121 (1938).

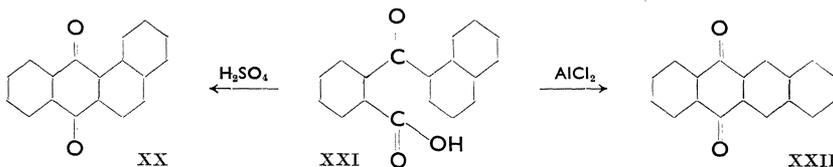
² ZAHN: B. **67**, 2068 (1934).

³ COULSON: Soc. **1935**, 77.

Eine interessante Variation der Pyrolyse *o*-methylierter aromatischer Ketone ist ihre Anwendung auf XVIII, wobei sich das *Dimethyl-tetracen* XIX bildet¹.



α -Naphthoyl-*o*-benzoesäure XXI gibt mit Schwefelsäure *Tetraphen- chinon* XX, während in einer Schmelze von Aluminiumchlorid-Natriumchlorid durch Umlagerung *Tetracenchinon* XXII gebildet wird².



Eigenschaften. Reines Tetracen bildet aus Xylol kristallisiert ziemlich schwer lösliche, sublimierbare, orangegelbe Blättchen, die bei 337° (korr.) schmelzen und in Lösung grün fluorescieren. Es bildet *kein Pikrat*³, während mit *Antimonpentachlorid* und mit *Zinntetrachlorid* Molekülverbindungen entstehen³. Konzentrierte Schwefelsäure löst moosgrün.

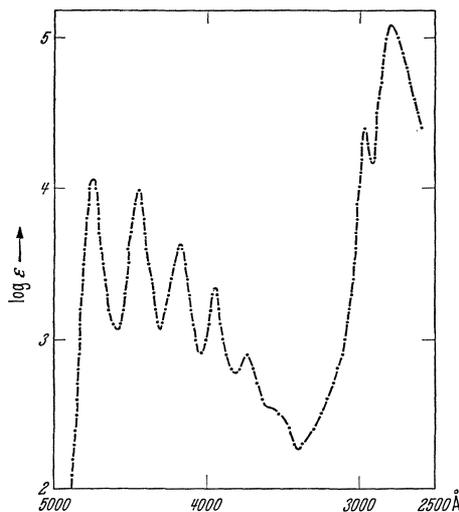


Abb. 39. Absorptionsspektrum des *Tetracens* in Benzol nach E. CLAR: B. 65, 506 (1932). Lage der Banden in Å: 4735, 4440, 4160, 3940, 3740; 2960; 2780.

Additionsreaktionen. Maleinsäureanhydrid wird von Tetracen erheblich schneller als von Anthracen addiert unter Bildung von farblosem XXIII⁴. Bei ultravioletter Bestrahlung und Schütteln mit Luft seiner Lösung in Xylol entsteht *Tetracenchinon*⁴. In Schwefelkohlenstoff gelöst bildet Tetracen bei Bestrahlung und mit Sauerstoff ein farbloses *Photooxyd* XXIV, das sich beim Erwärmen explosiv zersetzt⁵.

Von den hydrierten Tetracenen ist das *5.12-Dihydro-tetracen* V schon lange bekannt und wird bei der Darstellung des Tetracens oft als Nebenprodukt erhalten. Höher hydrierte Tetracene haben v. BRAUN, BAYER

¹ COULSON: Soc. 1934, 1406.

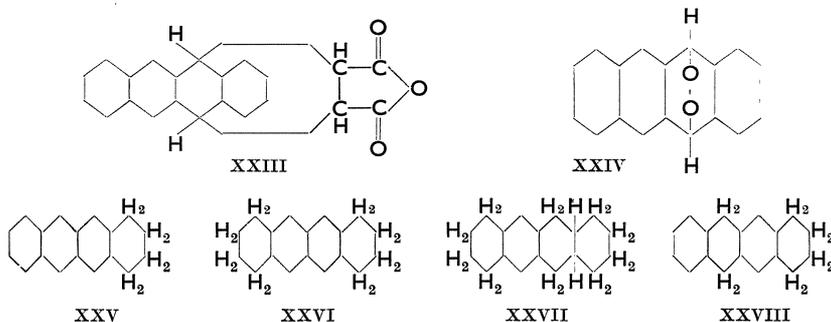
² WEIZMANN, BERGMANN u. BERGMANN: Soc. 1935, 1367.

³ BRASS u. FANTA: B. 69, 1 (1936).

⁴ CLAR, E.: B. 65, 518 (1932).

⁵ DUFRAISSE, CH., u. R. HORCLOIS: Bl. (5) 3, 1880 (1936).

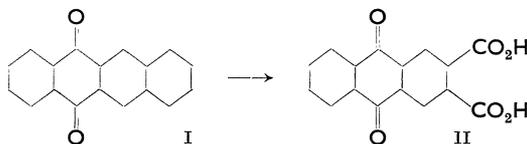
und FIESER¹ aus Tetrahydro-tetracenchinon XI durch katalytische Hydrierung mit Nickel dargestellt, und zwar XXV, XXVI und XXVII. XXVIII wird mit Natrium und Alkohol aus XXV gewonnen.



Homologe. Nur wenige Methyl-Homologe des Tetracens sind dargestellt worden: *2-Methyl-tetracen* F: 350°², *2-Isopropyl-tetracen* F: 273 bis 274°³, *1.6-Dimethyl-tetracen* F: 138—139°⁴, *2.8-Dimethyl-tetracen* F: 350—360°⁴, *2.9-Dimethyl-tetracen* F: 362°². Methyl-Homologe des Tetracens kommen auch im Tieftemperaturteer vor⁵. Tetracen befindet sich im Steinkohlenteer und verursacht die oft hartnäckig anhaftenden *Gelbfärbungen* an sich farbloser Kohlenwasserstoffe, z. B. des Anthracens. Es ist durch *chromatographische Adsorptionsanalyse* aus Teer isoliert worden⁶.

Biochemisches Verhalten. Tetracen wirkt *nicht krebsregend*⁷.

Oxydation. *Tetracenchinone.* *Tetracen-5.12-chinon* I entsteht durch Oxydation von Tetracen oder 5.12-Dihydro-tetracen mit Chromsäure⁸. Die weitere Oxydation von Tetracenchinon I und einigen seiner Abkömmlinge mit Permanganat und Salpetersäure liefert *Anthrachinon-2.3-dicarbonensäure* II⁹.



Tetracen-5.12-chinon I krystallisiert aus Eisessig in langen, sublimierbaren, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 294°, die sich in konzentrierter

¹ v. BRAUN, BAYER u. FIESER: A. **459**, 287 (1927).

² COULSON: Soc. **1934**, 1406; **1935**, 77. ³ COOK: Soc. **1934**, 1412.

⁴ FIESER u. HERSBERG: Am. Soc. **62**, 49 (1940).

⁵ MORGAN u. COULSON: Chem. and Ind. **53**, 71 (1934).

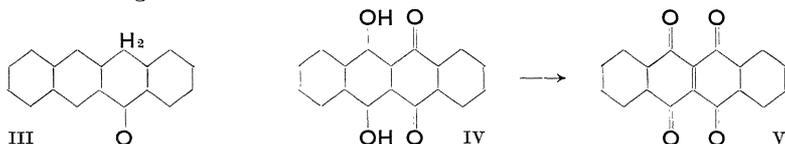
⁶ WINTERSTEIN, SCHÖN u. VETTER: H. **230**, 158 (1934).

⁷ COOK, HEGGER, KENNAWAY u. MAYNEORD: Proc. Roy. Soc. London (B) **111**, 455 (1932). — COOK: Soc. **1934**, 1412. — M. OESTERLIN: Klin. Wschr. **16**, 1598 (1937).

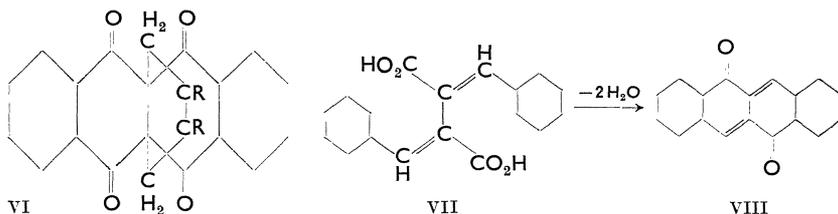
⁸ GABRIEL u. LEUPOLD: B. **31**, 1272 (1898).

⁹ HELLER: B. **46**, 1497 (1913). — SCHROETER: B. **54**, 2242 (1921). — Tetralin-gesellschaft u. SCHROETER: DRP. 408117 (1921).

Schwefelsäure rotviolett lösen. In feinsten Verteilung ist Tetracen-8.12-chinon mit alkalischem Hydrosulfit eben noch verküppbar. Es gibt dabei eine schnell vorübergehende tiefgrüne Küpe¹. Von den Reduktionsprodukten des Tetracenchinons, die von L. F. FIESER¹ untersucht worden sind, ist noch das *Tetracenon-(5)* III von Interesse. Es zeigt eine im Verhältnis zum Anthron viel geringere Neigung zur *Enolisierung*. Tetracenchinon gibt mit *Antimonpentachlorid* und *Zinntetrachlorid* Molekülverbindungen².



Tetracen-5.12, 6.11-dichinon V läßt sich aus 6.11-Dioxytetracen-5.12-chinon (Iso-äthin-diphthalid) IV durch Oxydation mit Salpetersäure darstellen³. Im Gegensatz zum Monochinon ist das Dichinon sehr leicht reduzierbar. Es ist ein hellgelber, sublimierbarer Körper vom Schmelzpunkt 330—333°³. Die mittlere Doppelbindung des Dichinons V besitzt ein großes Additionsvermögen. Hier werden Chlor und Brom leicht addiert. An einem der Carbonylgruppen kann auch die *Anlagerung* von *Phenol* und *Resorcin* stattfinden⁴. Die mittlere Doppelbindung ist der *Diensynthese* zugänglich und vermag Butadien oder 2.3-Dimethylbutadien zu VI zu addieren⁵.



Das sehr interessante *Tetracen-5.11-chinon* (Naphthacendiachinon) VIII ist von CH. DUFRAISSE und J. HOUPILLART⁶ durch doppelten Ringschluß von *Diphenylfulgensäure* VII erhalten worden. Es bildet tiefrote Krystalle vom Schmelzpunkt 322°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure violett lösen. Bei der Alkalischemelze an der Luft entsteht *Dioxy-tetracenchinon* IV. Im Tetracen-5.11-chinon wird das Skelett des 1.5-Naphthochinons durch die beiden angegliederten Benzol-

¹ FIESER, L. F.: Am. Soc. **53**, 2329 (1931). — Vgl. E. DE BARRY BARNETT u. R. A. LOWRY: B. **65**, 1649 (1932).

² BRASS u. FANTA: B. **69**, 5 (1936).

³ GABRIEL u. LEUPOLD: B. **31**, 1272 (1898).

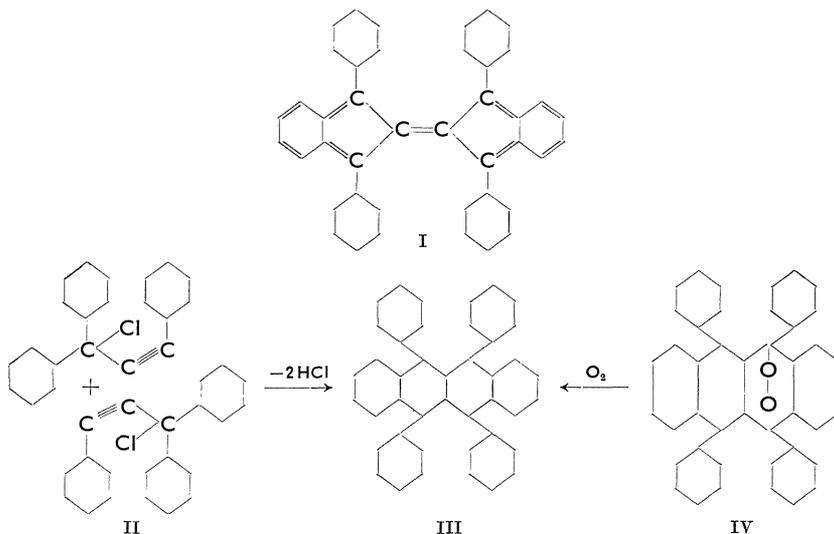
⁴ VOSWINCKEL: B. **38**, 4015 (1905); **42**, 458 (1909). — VOSWINCKEL u. DE WEERTH: B. **42**, 4648 (1909).

⁵ FIESER u. DUNN: Am. Soc. **58**, 1054 (1936).

⁶ DUFRAISSE, CH., u. J. HOUPILLART: C. r. **206**, 756 (1938). — Vgl. E. BERGMANN u. A. WEIZMANN: C. r. **209**, 539 (1939).

ringe stabilisiert. 1.5-Naphthochinon ist zwar noch unbekannt, aber nach den Messungen des Oxydationspotentials des 1.5-Dioxynaphthalins von L. F. FIESER¹ ist es sehr wahrscheinlich, daß es existenzfähig ist, wenn auch nur kurze Zeit.

Rubren, 5.6.11.12-Tetraphenyl-tetracen. Ein sehr interessanter Abkömmling des Tetracens ist das von CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE und P. M. DEAN² entdeckte *Rubren* III. Dieser rote Kohlenwasserstoff bildet sich beim Erhitzen des Phenäthynyl-diphenylmethylchlorids II. Seine bemerkenswerte Eigenschaft ist seine *Photooxydation*. Das dabei entstehende *Peroxyd* IV gibt beim Erhitzen seinen Sauerstoff wieder ab unter Rückbildung von Rubren^{2,3}.



Rubren wurde früher die Formel I erteilt. Durch verschiedene Arbeiten⁴ und zwei unabhängige Synthesen konnte aber gezeigt werden, daß Rubren die Formel eines *Tetraphenyl-tetracens* III zukommen muß. Seine große Reaktivität wird nunmehr auf die *Acen-Struktur* zurückgeführt. Die zum Strukturbeweis durchgeführte Synthese von CH. DUFRAISSE und L. VELLUZ⁵ beginnt mit *6.11-Dioxy-tetracen-5.12-chinon* V, das mit Phenylmagnesiumbromid zur Reaktion gebracht wird. Das gebildete *Diol* VI gibt bei der Dehydratisierung *6.11-Diphenyltetracen-5.12-chinon* VII, welches bei nochmaliger Behandlung mit Phenylmagnesiumbromid zum *Diol* VIII führt, dessen Reduktion *Rubren* III ergibt. Wasserabspaltung aus dem Diol VIII liefert das

¹ FIESER, L. F.: Am. Soc. **52**, 5220 (1930).

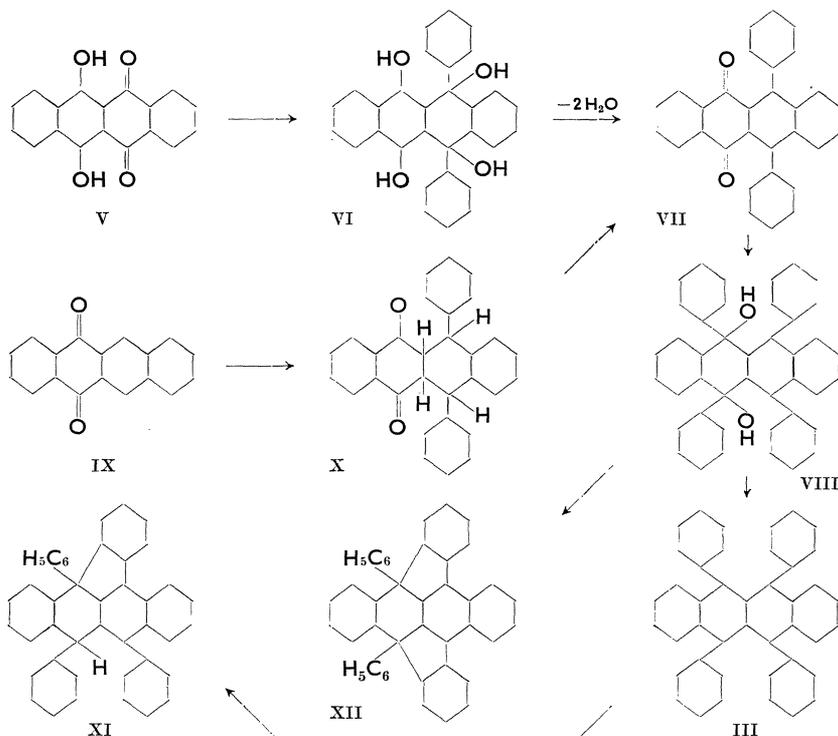
² MOUREU, CH., CH. DUFRAISSE u. P. M. DEAN: C. r. **182**, 1440 (1926).

³ MOUREU, DUFRAISSE u. BUTLER: C. r. **183**, 101 (1926).

⁴ ECK, J. C., u. C. S. MARVEL: Am. Soc. **57**, 1898 (1935). — C. F. KOELSCH u. H. J. RICHTER: Am. Soc. **57**, 2010 (1935).

⁵ DUFRAISSE, CH., u. L. VELLUZ: C. r. **201**, 1394 (1935).

bereits früher bei der Darstellung des Rubrens als Nebenprodukt erhaltene farblose, in Lösung violett fluoreszierende XII^{1, 2}.



Nach der Synthese des *Rubrens* von C. F. H. ALLEN und L. GILMAN³ wird *Tetracen-5.12-chinon* IX mit Phenylmagnesiumbromid zu X grignardiert, das in alkalischer Lösung leicht zu VII oxydiert werden kann. Der weitere Teil der Synthese ist fast derselbe wie oben, nur daß von VII zu VIII Phenyllithium verwendet wird. Das in beiden Synthesen vorkommende *6.11-Diphenyl-tetracen-5.12-chinon* VII wurde von E. BERGMANN⁴ auch durch Diensynthese aus 1.2-Diphenylisobenzofuran und 1.4-Naphthochinon gewonnen.

Rubren ist ein orangeroter, mäßig löslicher Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 334°, dessen Lösungen lebhaft gelb fluorescieren. Das *Photooxyd* des *Rubrens* IV läßt sich durch milde Reduktion in ein ebenfalls endocyclisches *Monoxyd* überführen, das bei weiterer Reduktion das Diol VIII gibt. Eine interessante Reaktion des *Rubrens* ist auch

¹ DUFRAISSE, CH., u. L. VELLUZ: C. r. **201**, 1394 (1935).

² MOUREU, DUFRAISSE u. LOTTE: Bl. (4) **47**, 216, 221 (1930). — DUFRAISSE u. ENDERLIN: C. r. **194**, 183 (1932).

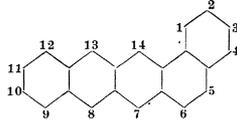
³ ALLEN, C. F. H., u. L. GILMAN: Am. Soc. **58**, 937 (1936).

⁴ BERGMANN, E.: Soc. **1938**, 1147.

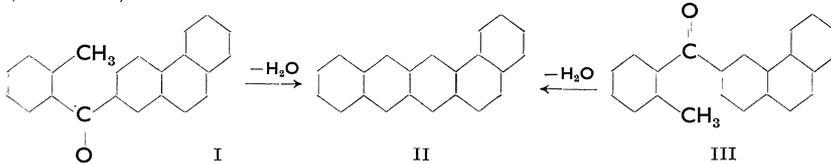
seine Isomerisierbarkeit mit Säuren zum farblosen *Pseudorubren* XI¹. Es sind ferner einige Homologe des Rubrens dargestellt worden^{2, 3}.

2.) Isopentaphen.

Naphtho-[2'. 3': 2. 3]-phenanthren. 1. 2-Benzotetracen.
1. 2, 6. 7-Dibenzanthracen.



Isopentaphen II ist zuerst von E. CLAR⁴ durch Pyrolyse eines Gemisches isomerer *o*-Toluylyphenanthrene dargestellt worden, wie sie bei der Einwirkung von *o*-Toluylsäure-chlorid und Aluminiumchlorid auf Phenanthren erhalten werden. In dem Ketongemisch müssen also 2- oder 3-(*o*-Toluyyl)-phenanthren I oder III oder beide vorhanden sein (s. S. 150).



3-(*o*-Toluyyl)-phenanthren III ist später von J. W. COOK⁵ aus *o*-Toluylmagnesiumbromid und 3-Phenanthroylchlorid dargestellt und ebenfalls zu *Isopentaphen* II pyrolysiert worden.

Zur Abscheidung von Isopentaphen aus Kohlenwasserstoffgemischen kann man sehr gut von der großen Geschwindigkeit, mit der es mit Maleinsäure-anhydrid reagiert, Gebrauch machen. Aus dem erwähnten Kohlenwasserstoffgemisch von der Pyrolyse der *o*-Toluylyphenanthrene wird es in Form seiner Additionsverbindung mit Maleinsäure-anhydrid VI als erste Fraktion entfernt. Beim Sublimieren zerfällt diese wieder in Isopentaphen und Maleinsäure-anhydrid⁶. Auch durch *chromatographische Adsorptionsanalyse* kann eine Trennung der Kohlenwasserstoffe erreicht werden⁷.

Eine bessere Synthese geht vom 2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydronaphthalin aus, das in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit 1- oder 2-Naph-

¹ MOUREU, DUFRAISSE u. BERCHET: C. r. **185**, 1085 (1927). — DUFRAISSE: Bl. (5) **3**, 1855 (1936).

² MOUREU, DUFRAISSE u. WILLEMART: C. r. **187**, 266 (1928).

³ Weitere Literatur über Rubren, insbesondere über die Umdeutung früherer Iso-diinden-Formeln s. DUFRAISSE u. Mitarbeiter: Bl. (5) **3**, 1847, 1857, 1873, 1880, 1894, 1905 (1936).

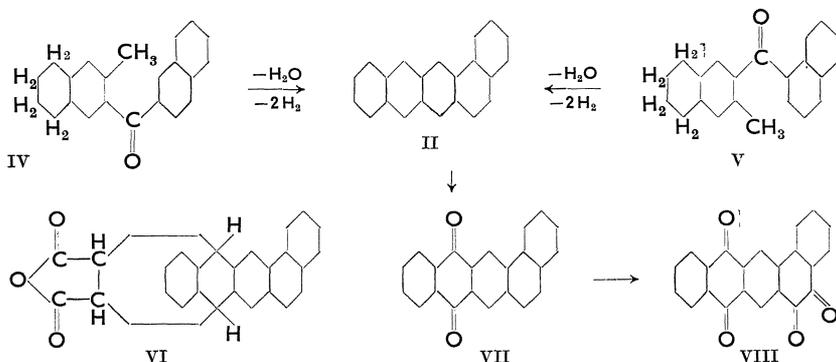
⁴ CLAR, E.: B. **62**, 1574 (1929).

⁵ COOK, J. W.: Soc. **1931**, 499.

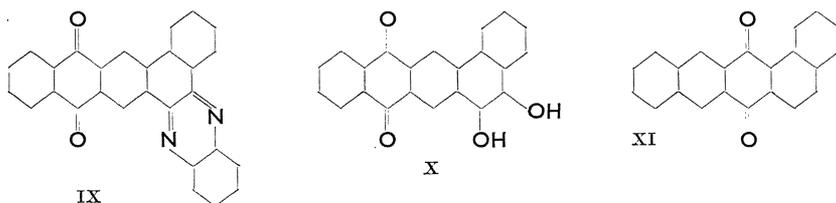
⁶ CLAR, E., u. L. LOMBARDI: B. **65**, 1418; Gazz. chim. ital. **62**, 539 (1932). — Vgl. COOK: Soc. **1932**, 1472.

⁷ WINTERSTEIN u. SCHÖN: H. **230**, 146 (1934).

thoyl-chlorid zur Reaktion gebracht wird. Die dabei gebildeten Ketone IV bzw. V geben bei der Pyrolyse unter Zusatz von Kupferpulver bei gleichzeitiger Dehydrierung *Isopentaphen* II¹.



Oxydation. *Isopentaphen* wird durch Chromsäure in siedendem Eisessig zum *Isopentaphen-8.13-chinon* VII und weiter zum *Isopentaphen-5.6, 8.13-dichinon* VIII oxydiert. Als *o*-Chinon kondensiert sich letzteres mit *o*-Phenylendiamin zu dem *Phenazinderivat* IX. Bei mäßiger Reduktion oder aus der Küpe mit Luft gibt es ein *chinhydronartiges Dihydroderivat* X¹.



Isopentaphen-7.14-chinon XI wurde von WALDMANN und MATHIOWETZ² durch Kondensation von Naphthalin-2.3-dicarbonsäure-anhydrid und Naphthalin mit Aluminiumchlorid dargestellt. In der ersten Stufe der Kondensation bilden sich zwei Naphthoyl-*o*-naphthoesäuren, die beim Ringschluß ein Gemisch von *Isopentaphen-7.14-chinon* (1.2, 6.7-Dibenzanthrachinon) XI und *Pentacen-6.13-chinon* (2.3, 6.7-Dibenzanthrachinon) geben. In ähnlicher Weise wurde aus Naphthalin-1.2-dicarbonsäure-anhydrid und 1.4-Dioxynaphthalin ein *8.13-Dioxy-isopentaphen-7.14-chinon* dargestellt³.

Eigenschaften und biochemisches Verhalten. *Isopentaphen* krystallisiert aus Xylol in fächerförmigen, lebhaft gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 263—264° (unkorr.), die sich in konzentrierter Schwefelsäure erst violettrot, dann schmutzig-braun und olivgrün lösen. Die Lösungen

¹ CLAR, E.: B. **62**, 1574 (1929).

² WALDMANN u. MATHIOWETZ: B. **64**, 1713 (1931). — Vgl. WEIZMANN, BERGMANN u. BERGMANN: Soc. **1935**, 1367.

³ WALDMANN, H.: J. pr. (2) **131**, 71 (1931).

in organischen Lösungsmitteln zeigen eine starkgrüne Fluoreszenz. *Absorptionsspektrum* s. Abb. 40. In seiner Reaktionsfähigkeit steht es dem *Tetracen* nahe, das es aber nicht erreicht. Isopentaphen addiert in Äther-Benzol Natrium oder Lithium zu *Metallderivaten*, die bei der Hydrolyse ein Gemisch von 7.14- und 8.13-*Dihydro-isopentaphen* liefern¹. Isopentaphen kommt auch im Steinkohlenteer vor, denn es ist im gelben „*Chrysogen*“ des Pyrens enthalten². Es wirkt nicht krebserregend³.

Isopentaphen-8.13-chinon (2.3-Phthalyphenanthren) VII kristallisiert aus Eisessig in langen, schwachgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 272—273°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen und mit alkalischem Hydrosulfit eine braunrote Küpe geben.

Isopentaphen-5.6, 8.13-dichinon VIII bildet aus Nitrobenzol orangegelbe, sublimierbare Nadeln, die bei 318° schmelzen, sich in konzentrierter Schwefelsäure orangerot lösen und mit alkalischem Hydrosulfit eine braungelbe Küpe geben, aus der mit Luft das grüne Dinatriumsalz des inneren *Chinkhydrans* X ausfällt. Dieses entsteht daraus sowohl beim Ansäuern als auch aus VIII mit Phenylhydrazin in Eisessig. Es kristallisiert in tief braunroten Nadeln vom Schmelzpunkt etwa 375°, ist sublimierbar und löst sich in Schwefelsäure schmutziggelbbraun.

Isopentaphen-7.14-chinon (1.2, 6.7-Dibenzanthrachinon) XI kristallisiert aus Xylol in gelben Nadeln, die bei 229° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure blau lösen.

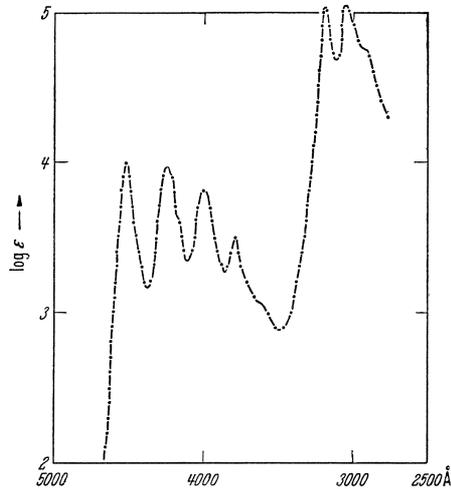
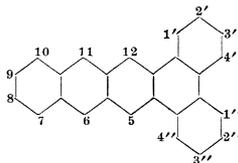


Abb. 40. Absorptionsspektrum des *Iso-pentaphens* in Benzol nach E. CLAR: B. 65, 1417 (1932). Lage der Banden in Å: 4525, 4250, 4010, 3800; 3190, 3060.

3.) 1. 2, 3. 4-Dibenzotetracen.

5. 6-Benz-isopentaphen.



Obwohl in diesem Kohlenwasserstoff der größte Komplex, der einen Trivialnamen hat, das Isopentaphen ist, erscheint es doch vorteilhafter,

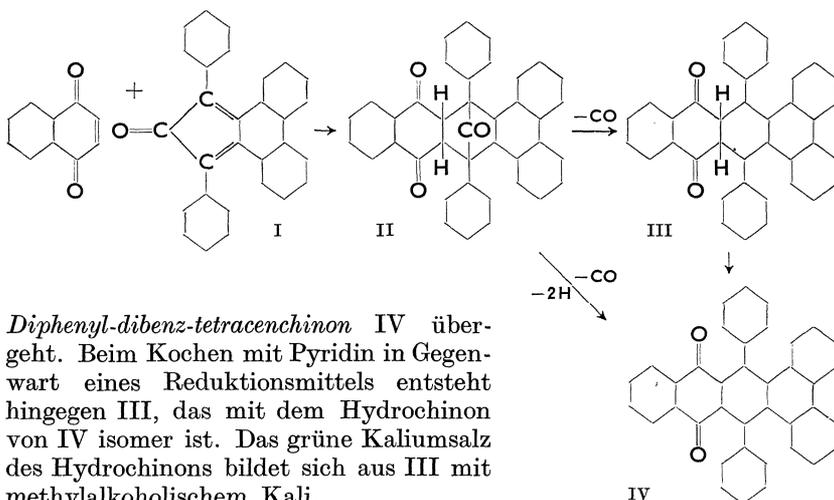
¹ BACHMANN u. PENCE: Am. Soc. 59, 2339 (1937).

² WINTERSTEIN, SCHÖN u. VETTER: H. 230, 158 (1934).

³ COOK, HEGGER, KENNAWAY u. MAYNEORD: Proc. Roy. Soc. London (B) 111, 455 (1932).

den Namen des Kohlenwasserstoffes vom symmetrischeren Tetracen abzuleiten, ähnlich wie im vorangehenden einige fünfkernige Kohlenwasserstoffe vom Anthracen abgeleitet wurden.

1.2, 3.4-Dibenzotetracen ist noch nicht bekannt. Eines seiner Derivate kann durch Einwirkung von 1.4-Naphthochinon auf *Phencyclon* I erhalten werden¹. Das erste Reaktionsprodukt dieser Diensynthese ist II, das mit Chromsäure in Eisessig oder beim Kochen mit Pyridin in das



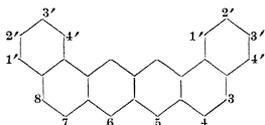
Diphenyl-dibenz-tetracenchinon IV übergeht. Beim Kochen mit Pyridin in Gegenwart eines Reduktionsmittels entsteht hingegen III, das mit dem Hydrochinon von IV isomer ist. Das grüne Kaliumsalz des Hydrochinons bildet sich aus III mit methylalkoholischem Kali.

5.12-Diphenyl-1.2, 3.4-dibenzotetracen-6.11-chinon IV bildet aus Xylol rotgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 376°, die mit alkalischem Hydro-sulfit eine grüne Küpe geben und sich in konzentrierter Schwefelsäure erst hellgrün, dann nußbraun lösen.

Eine analoge Synthese läßt sich mit Naphthazarin an Stelle von Naphthochinon durchführen.

4.) 1.2, 9.10-Dibenzotetracen.

Phenanthro-[2'.3':2.3]-phenanthren.

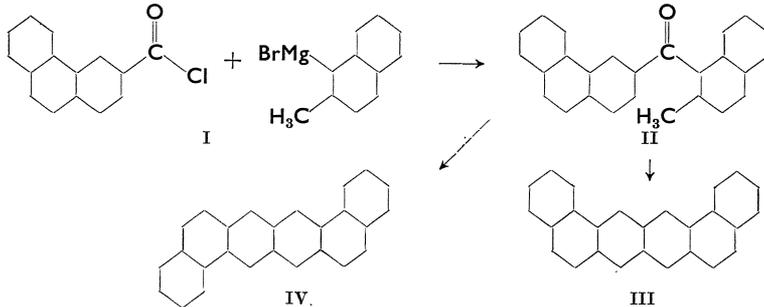


Durch Reaktion von 3-Phenanthroylechlorid mit 2-Methyl-naphthyl-1-magnesiumbromid I oder mit 2-Methylnaphthalin und Aluminiumchlorid erhielt J. W. Cook² 2-Methyl-1-naphthyl-3'-phenanthryl-ke-ton

¹ ARBUSOW, B. A., W. S. ABRAMOW u. J. B. DEWJATOW: J. Chim. gén. **9**, 1559 (1939); C. **1940** I, 705. — W. DILTHEY u. M. LEONHARD: B. **73**, 430 (1940).

² COOK, J. W.: Soc. **1931**, 499.

II. Durch Pyrolyse wird daraus *1.2, 9.10-Dibenztetracen* III gewonnen.



Eigenschaften und biochemisches Verhalten. *1.2, 9.10-Dibenztetracen* kristallisiert aus Xylol in gelben, sublimierbaren Blättchen vom Schmelzpunkt 341—343°. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich blau, beim Erwärmen grün werdend. *Absorptionsspektrum* siehe Abb. 41. Es wirkt *nicht krebs-erregend*¹.

Unter Berücksichtigung der bei Pyrolysen besonders dann beobachteten Umlagerungen, wenn der entstehende Kohlenwasserstoff eine *cis-bisangulare* Struktur haben würde, kann die obige Formulierung des Kohlenwasserstoffes nicht als ganz gesichert angesehen werden. Es besteht noch die Möglichkeit, daß er die Konstitution eines *1.2, 7.8-Dibenztetracens* IV haben könnte. Tatsächlich konnte COOK bei der Darstellung noch eine kleine Menge eines isomeren Kohlenwasserstoffes vom Schmelzpunkt 245—248° erhalten. Es erscheint fast wahrscheinlicher, daß letzterem wegen seines niedrigeren Schmelzpunktes die weniger symmetrische Formel III zukommt, während das Hauptprodukt Formel IV hat. Eine Entscheidung durch das Spektrum läßt sich kaum treffen, da beide Kohlenwasserstoffe sehr ähnliche Absorptionsspektren haben müssen, die sich wie jene von *1.2, 5.6-* und *1.2, 7.8-Dibenzanthracen* nur minimal unterscheiden werden.

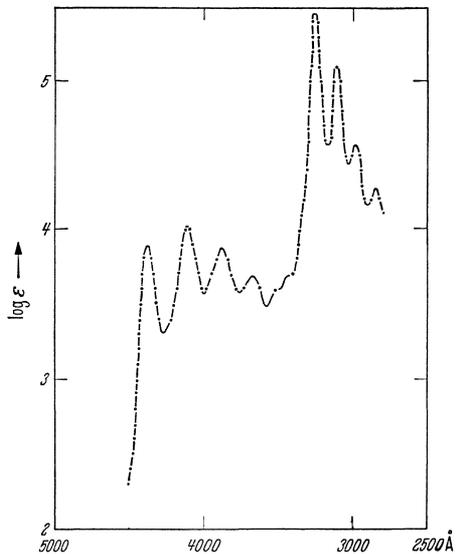
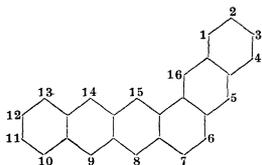


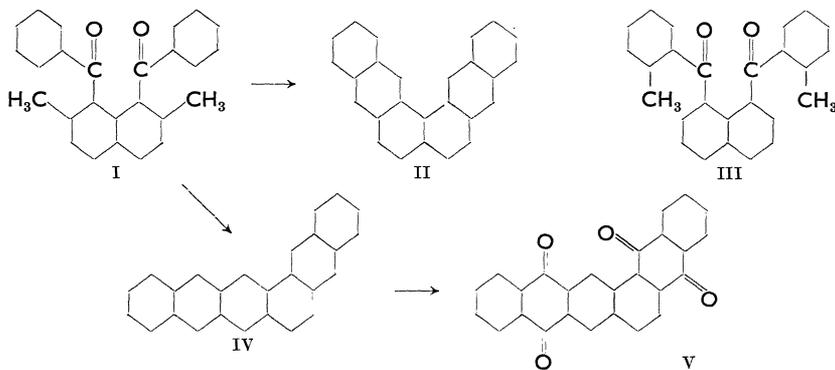
Abb. 41. Absorptionsspektrum des *1.2, 9.10-Dibenz-tetracens* in Benzol nach E. CLAR: Privatmitteilung. Lage der Banden in Å: 4375, 4110, 3880, 3680; 3255, 3110, 2980, 2850.

¹ COOK, HIEGER, KENNAWAY u. MAYNEORD: Proc. Roy. Soc. London (B) **111**, 455 (1932).

5.) Hexaphen.



Durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf 2.7-Dimethylnaphthalin erhielten E. CLAR, FR. JOHN und R. AVENARIUS¹ ein nicht kristallisiertes Diketon, dem sie unter Berücksichtigung der α -dirigierenden Wirkung der Methylgruppen die Formel I gaben. Dementsprechend wäre bei der Pyrolyse *Anthraceno*-[1'.2':1.2]-*anthracen* II zu erwarten gewesen.



E. CLAR² konnte jedoch später zeigen, daß das *Absorptionsspektrum* des Kohlenwasserstoffes (s. Abb. 42) nur mit der Konstitution eines *Hexaphens* IV übereinstimmt (s. S. 38). Es zeigt sich also auch hier wieder, daß die Bildung *cis-bisangularer* Kohlenwasserstoffe sehr erschwert ist und Umlagerungen zu anderen Kohlenwasserstoffen führen. Das Diketon III liefert bei der Pyrolyse keine faßbaren Mengen eines Kohlenwasserstoffes.

Eigenschaften und biochemisches Verhalten. *Hexaphen* kristallisiert aus Xylol in sublimierbaren, goldgelben Blättern vom Schmelzpunkt 308° (unkorr.), die sich in konzentrierter Schwefelsäure erst violett, dann braun und olivgrün lösen. In organischen Lösungsmitteln zeigt es eine starke grünblaue Fluoreszenz. Es wirkt nicht krebserregend³.

Oxydation. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht *Hexaphen-5.16, 9.14-dichinon* V, bei dem die Stellung der Carbonyle in 9.14-Stellung noch nicht bewiesen ist, die möglicherweise auch in

¹ CLAR, E., FR. JOHN u. R. AVENARIUS: B. **62**, 950 (1929).

² CLAR, E.: B. **73**, 81 (1940).

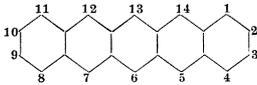
³ COOK, HIEGER, KENNAWAY u. MAYNEORD: Proc. Roy. Soc. London (B) **111**, 455 (1932).

8.15-Stellung sich befinden könnten. Das Dichinon bildet aus Nitrobenzol grünstichig-gelbe Blättchen, die nicht bis 360° schmelzen, sich in konzentrierter Schwefelsäure orangegelb lösen und mit alkalischem Hydrosulfit eine rotbraune Küpe geben, aus der mit Luft ein grüner Niederschlag ausfällt.

V. Kohlenwasserstoffe, die fünf linear kondensierte Benzolringe enthalten.

1.) Pentacen.

2,3,6,7-Dibenzanthracen.



Pentacen wurde erstmalig von E. CLAR und FR. JOHN¹ durch Dehydrierung von *Dihydro-pentacen* V erhalten. Letzteres bildet sich bei der Pyrolyse der Ketone I, II und III neben *Pentaphen*, das zum Teil auch durch Umlagerung entsteht (s. S. 152). I wurde aus *m*-Xylol, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in der Wärme gewonnen, II aus Terephthalylechlorid und *o*-Tolylmagnesiumbromid und III aus 4-Benzyl-1,3-dimethylbenzol, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid.

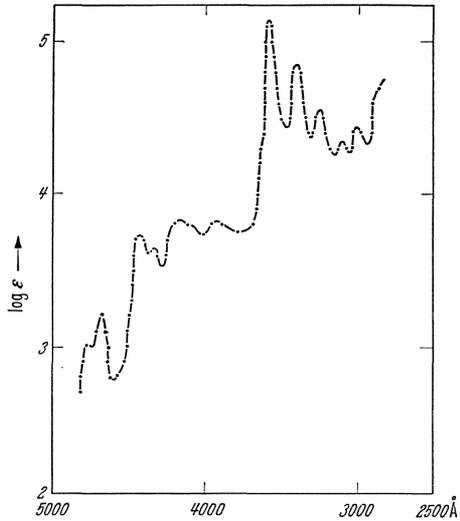
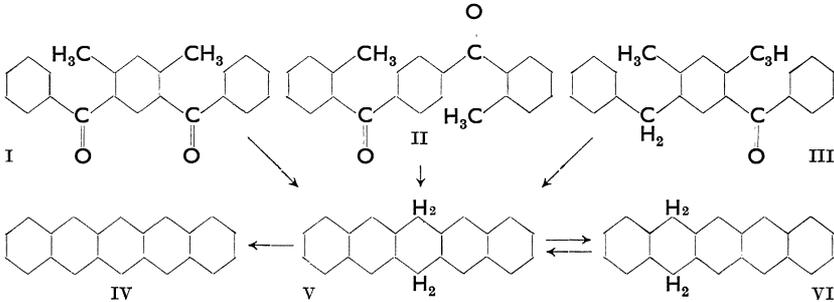


Abb. 42. Absorptionsspektrum des *Hexaphens* in Benzol nach E. CLAR: B. 73, 83 (1940). Lage der Banden in Å: 4670; 4430, 4160, 3920; 3570, 3390, 3240; 3090, 2990.



Die *Dehydrierung* kann durch Leiten der Dihydroverbindung V über auf 380° erhitztes Kupfer, durch Kochen von V mit Nitrobenzol und Phenanthrenchinon oder durch Kochen mit Chloranil in Xylol geschehen.

Beim längeren Aufbewahren verwandelt sich das farblose *6.13-Dihydro-pentacen* V in ein höher schmelzendes, ebenfalls farbloses Iso-

¹ CLAR, E., u. FR. JOHN: B. 62, 3027 (1929); 63, 2967 (1930); 64, 981 (1931).

meres, für das CLAR und JOHN auf Grund des Verhaltens der beiden Dihydrokörper bei der Oxydation Formel VI annahmen. Nach den Schmelzpunkten könnte man aber eher für das höher schmelzende Isomere die symmetrische Formel V bevorzugen. VI läßt sich durch Erhitzen wieder in V überführen.

Eigenschaften. Das violettblaue, kupferglänzende *Pentacen* IV ist sehr schwer löslich, sublimierbar und zersetzt sich über 300° , wobei sich durch Disproportionierung *Dihydropentacen* V und Kohlenstoff

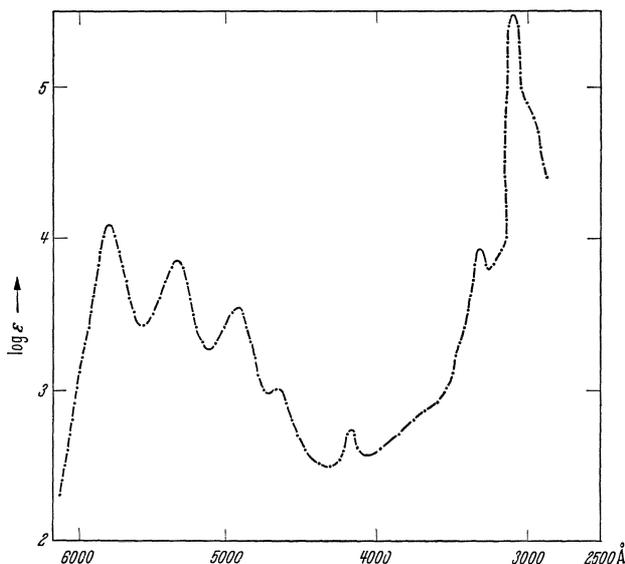


Abb. 43. Absorptionsspektrum des *Pentacens* in Benzol nach E. CLAR: B. 69, 608 (1936). Lage der Banden in Å: 5800, 5340, 4950, 4650; 3100.

bilden. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich violett. *Absorptionsspektrum* s. Abb. 43.

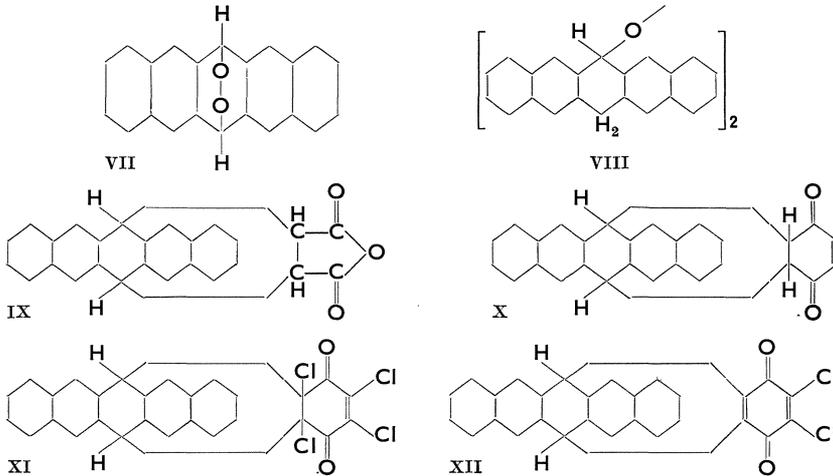
Reaktionen. *Pentacen* war bis zur Entdeckung des *Hexacens* der reaktionsfähigste, nur aus kondensierten Benzolringen aufgebaute Kohlenwasserstoff. In Xylol gelöst reagiert es leicht mit feuchter Luft oder Sauerstoff, unter Bildung zweier *Peroxyde*. Das eine ist *endocyclisch* zu formulieren (Formel VII), sehr zersetzlich und leicht in *Pentacen-6.13-chinon* XV übergehend, das zweite kann man sich durch Addition von Wasserstoffsperoxyd an *Pentacen* (Formel VIII) entstanden denken. Es ist farblos und bildet beim Erhitzen zum Teil *Pentacen* zurück¹.

Mit Maleinsäure-anhydrid reagiert *Pentacen* augenblicklich unter Entstehung des farblosen *Additionsproduktes* IX². Mit p-Benzochinon bildet sich schnell schwachgelbes X, mit Chloranil XI und noch ein

¹ CLAR, E., u. FR. JOHN: B. 63, 2968 (1930).

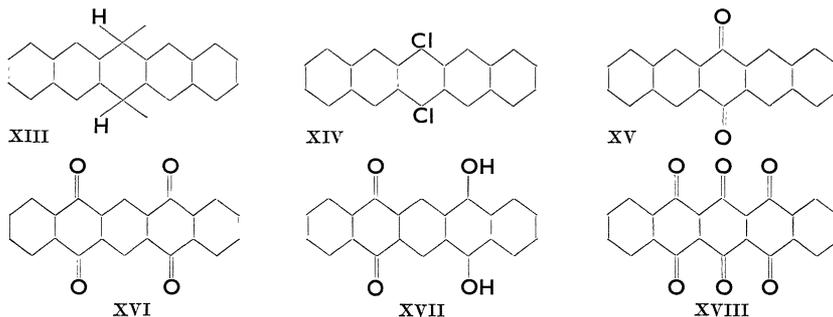
² CLAR, E.: B. 64, 2194 (1931).

Produkt unbestimmter Konstitution. XI verliert beim Kochen mit Eisessig 2 Cl-Atome und gibt XII¹. Auch *Methyl*derivate des Pentacens sind dargestellt worden².



Auf Grund der *hohen Reaktivität* wurde früher dem Pentacen eine *Diradikalformel* XIII erteilt. Die Entwicklung des *Anellierungsverfahrens* und die *magnetischen Messungen* ergaben jedoch die Unhaltbarkeit der Diradikalformel. Die hohe Reaktivität wird jetzt am besten durch eine *p-Form* erklärt, deren *p-Bindung* durch die *lineare Anellierung* weitgehend aufgelockert ist (s. S. 20). Durch die interessante Entwicklung der Ansichten über seine Feinstruktur hat das Pentacen eine große Bedeutung für die Theorie der aromatischen Bindungsverhältnisse erlangt.

Mit Chlor, oder besser mit Phosphorpentachlorid in Xylol, gibt Pentacen über ein farbloses Additionsprodukt das blaue *6.13-Dichlorpentacen* XIV. Es ist etwas weniger reaktionsfähig als Pentacen, immerhin wird es im Licht durch Luft noch rasch zu *Pentacen-6.13-chinon* XV oxydiert, ohne daß ein *Peroxyd* als Zwischenstufe zu beobachten ist.

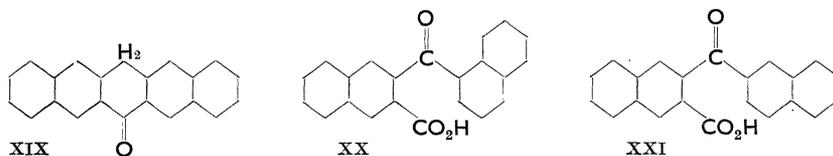


¹ CLAR, E., u. FR. JOHN: B. **63**, 2968 (1930). — E. CLAR: B. **64**, 1679 (1931).

² CLAR, E., u. FR. JOHN: B. **64**, 981 (1931).

Chinone. Das *Monochinon* XV kann auch durch Oxydation des Pentacens¹ oder des niedriger schmelzenden Dihydro-pentacens V^{1,2} mit Chromsäure in Eisessig erhalten werden. Das höher schmelzende Dihydro-pentacen VI gibt bei der Oxydation nur *Pentacen-5.14, 7.12-dichinon* XVI¹. Außerdem sind noch ein inneres *Chinhydrin* XVII und ein *Trichinon* XVIII bekannt.

Ebenso wie das Pentacen unter den Kohlenwasserstoffen, so nimmt auch das gelbe *Pentacen-6.13-chinon* unter den Chinonen eine *Sonderstellung* ein, allerdings im umgekehrten Sinne. Es ist nämlich nur sehr wenig reaktionsfähig und mit alkalischem Hydrosulfit nicht verküperbar², bei längerer Einwirkung entsteht *Pentacenon-(6)* XIX, das keine Neigung zur *Enolisierung* zeigt³. Letzteres kann auch aus Dihydropentacen V durch Oxydation mit Eisenchlorid in Eisessig erhalten werden^{2,3}. Die Konstitution des Pentacen-6.13-chinons XV ergibt sich aus seinem Abbau durch Kalischmelze, wobei nur *2-Naphthoesäure* entsteht². Mit der Formel XV steht auch die Synthese aus Naphthalin-2.3-dicarbon-säure-anhydrid und Naphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid im Einklang, wobei aus den als Zwischenprodukt erhaltenen Keton-säuren XX und XXI bei dem Ringschluß neben *Pentacen-6.13-chinon* XV auch *Isopentaphen-7.14-chinon* (s. S. 176) entsteht⁴.



Pentacen-6.13-chinon (2.3, 6.7-Dibenzanthrachinon) XV bildet aus Nitrobenzol oder Pyridin gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 388—398° (korr.), die unverküperbar sind und sich in konzentrierter Schwefelsäure blau mit roter Fluoreszenz lösen.

Pentacen-5.14, 7.12-dichinon XVI (2.3-Phthalylanthrachinon) war lange vor der Entdeckung des Pentacens bekannt und ist nach mehreren Methoden dargestellt worden. Die erste Synthese von E. PHILIPPI⁵ besteht in der Übertragung der Phthalanhydridsynthese auf Pyromellith-säure-anhydrid, das mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht wird. Als Zwischenprodukte bilden sich die zwei isomeren Keton-säuren XXII und XXIII, die beim Ringschluß zu demselben Dichinon XVI führen.

Eine ähnliche Synthese ist die von FAIRBOURNE⁶, die vom Anthra-chinon-2.3-dicarbon-säure-anhydrid XXIV, Benzol und Aluminium-chlorid ausgeht und über die Keton-säure XXV das Dichinon XVI gibt.

¹ CLAR, E., u. FR. JOHN: B. **62**, 3021 (1929); **63**, 2967 (1930).

² MILLS, W. H., u. M. MILLS: Soc. **101**, 2194 (1912).

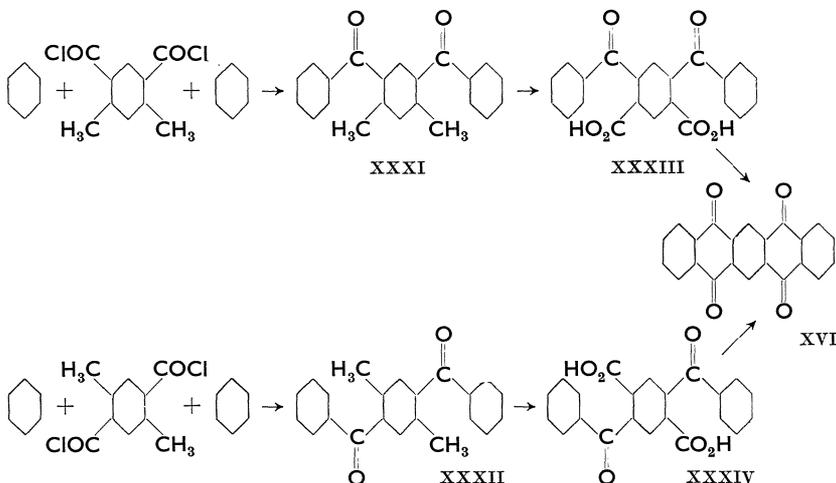
³ MARSCHALK, CH.: Bl. (5) **4**, 1547 (1937).

⁴ WALDMANN u. MATHIOWETZ: B. **64**, 1713 (1931).

⁵ PHILIPPI, E.: Mh. Chem. **32**, 631 (1911).

⁶ FAIRBOURNE: Soc. **119**, 1573 (1921).

Diketone XXXI und XXXII werden mit verdünnter Salpetersäure zu den Dicarbonsäuren XXXIII und XXXIV oxydiert, die beide beim Ringschluß das Dichinon XVI ergeben.



Nach dem Pyromellithsäure-anhydrid-Verfahren sind einige Methyl- und Halogenderivate des Dichinons dargestellt worden¹. Ferner haben PHILIPPI und SEKA² Brom- und Nitroderivate und eine Disulfonsäure durch direkte Substitution des Dichinons erhalten.

Die wichtigsten Abkömmlinge der Pentacenchinone sind aber ihre Oxyderivate, die durch neue Synthesen gewonnen werden. Von diesen ist das 5,14,7,12-Tetraoxy-pentacen-6,13-chinon II besonders leicht zugänglich. Es wird nach einer Patentschrift von BAYER³ durch Einwirkung von Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid auf Leuko-chinizarin I dargestellt. CH. MARSCHALK⁴, der das Verfahren verbesserte, konnte zeigen, daß die Kondensation auch ohne Aluminiumchlorid beim Erhitzen stattfindet. Damit ist ein neuer bequemer Weg in die Pentacenerie eröffnet worden.

6,13-Dioxy-pentacen-5,14,7,12-chinon V ist aus Chinizarin-dicarbonsäure-anhydrid IV und Benzol über eine Ketonsäure durch FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion gewonnen worden⁵. Reduktion von V gibt die Tetraoxyverbindung II. Bei der dritten Synthese wird Leuko-chinizarin VI (Enol-Form in alkalischer Lösung) mit Phthalaldehydsäure zur Reaktion gebracht. Das Kondensationsprodukt VII liefert beim Ringschluß mit Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure oder Aluminiumchlorid das

¹ PHILIPPI u. SEKA: Mh. Chem. **45**, 261 (1924). — PHILIPPI u. AUSLAENDER: Mh. Chem. **42**, 1 (1921). — PHILIPPI u. SEKA: Mh. Chem. **43**, 621 (1922). — DIESBACH u. SCHMIDT: Helv. **7**, 644 (1924).

² PHILIPPI u. SEKA: Mh. Chem. **43**, 621 (1922); **45**, 261 (1924).

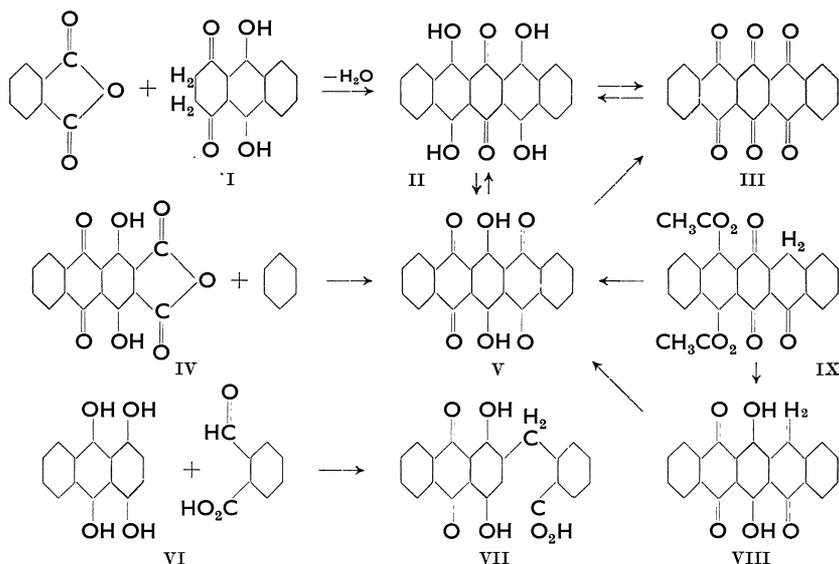
³ BAYER: DRP. 298345 (1916); C. **1917 II**, 256.

⁴ MARSCHALK, CH.: Bl. (5) **4**, 1535 (1937).

⁵ MARSCHALK, CH.: Bl. (5) **4**, 184, 1385, 1535 (1937).

Anthronderivat VIII, das bei der direkten Oxydation mit Mangansulfat, Schwefelsäure und Borsäure oder über das Diacetat IX mit Bleidioxyd in Eisessig V gibt¹.

Pentacen-5.14, 6.13, 7.12-trichinon III ist erstmalig von CH. MARSCHALK² durch Oxydation des *Dioxy-* oder *Tetraoxy-chinons* V bzw. II mit Bleitetraacetat in Eisessig dargestellt worden. *Pentacentrichinon* ist ein starkes Oxydationsmittel, das aus Jodkalium Jod frei macht. Es krystallisiert aus Eisessig in schwach strohgelben Prismen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure violettrot lösen. Es wird sehr leicht, z. B. durch schweflige Säure, Hydrazin-Hydrat oder Phenylhydrazin zu II reduziert.



Pentacen-5.14, 7.12-dichinon XIV krystallisiert in schwachgelben, sublimierbaren Nadeln vom Schmelzpunkt 398—400°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb lösen. Mit alkalischem Hydrosulfit gibt es eine grünlichgelbe Küpe, aus der mit Luft das grüne Dinatriumsalz des inneren *Chinhydrons* XIII ausfällt, das beim Ansäuern rot wird.

Pentacen-5.12-chinon XII wurde von E. CLAR³ durch Reduktion aus *5.14, 7.12-Dioxy-pentacen-6.13-chinon* II erhalten. Letzteres ist ebenso wenig wie *Pentacen-6.13-chinon* verküpfbar. Bei stärkerer Reduktion mit Zinkstaub, Eisessig und Pyridin liefert es das *Anthronderivat* X, welches mit Zinkstaub und Natronlauge weiterhin zu *5.14, 7.12-Tetraoxy-6.13-dihydropentacen* XI reduziert wird. Beim Sublimieren tritt Wasserabspaltung ein und es entsteht *Pentacen-5.12-chinon* XII. Dieses

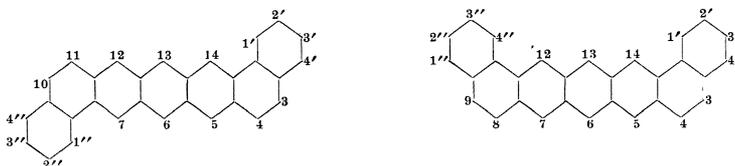
¹ MARSCHALK, CH.: Bl. (5) 3, 1568 (1936); (5) 4, 1541 (1937).

² MARSCHALK, CH.: Bl. (5) 4, 1542 (1937).

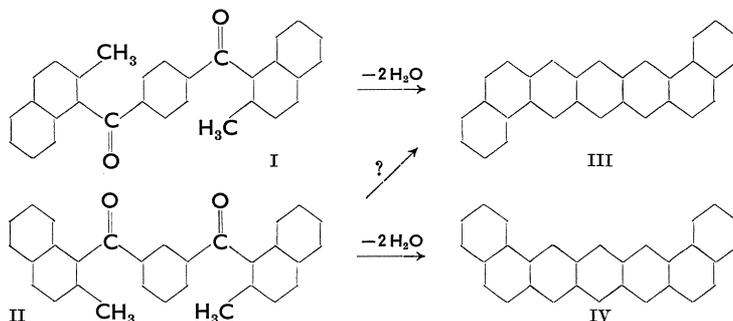
³ CLAR, E.: B. 73, 409 (1940).

Biochemisches Verhalten. In Schweineschmalz gelöstes *Pentacen* hat auf der Haut von Mäusen *keine bösartigen Tumoren* hervorgerufen¹.

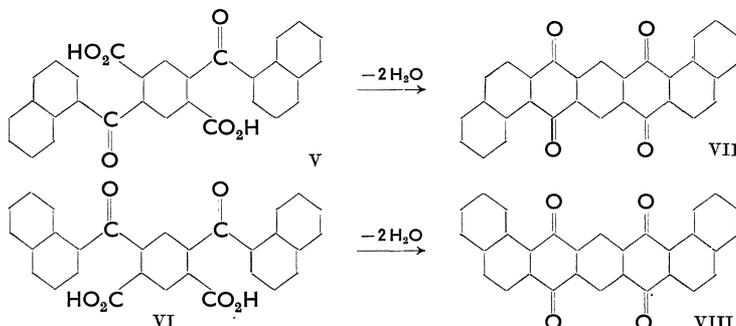
2.) 1.2, 8.9-Dibenz-pentacen und 1.2, 10.11-Dibenz-pentacen.



Beide Kohlenwasserstoffe oder möglicherweise nur der erstere werden bei der Pyrolyse der Diketone I und II als Nebenprodukte bei der Darstellung der beiden *Dibenzpentaphene* (s. S. 156) gewonnen².



Die Trennung der beiden roten Kohlenwasserstoffe III und IV von den isomeren, gleichzeitig entstehenden Dibenzpentaphenen ist bisher noch nicht gelungen. Es kann daher auch nicht gesagt werden, ob



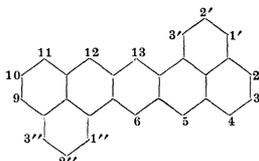
bei den obigen Synthesen, ähnlich wie es bei den Dibenzanthracenen (s. S. 142, 146) der Fall ist, nur der *trans-bisangulare* Kohlenwasserstoff entsteht.

¹ COOK, HIEGER, KENAWAY u. MAYNEORD: Proc. Roy. Soc. London (B) **111**, 455 (1932).

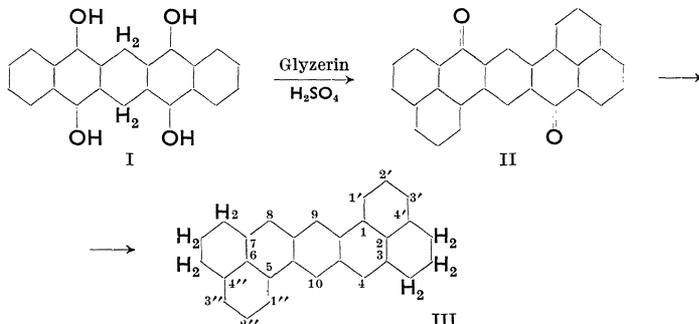
² CLAR, E., FR. JOHN u. R. AVENARIUS: B. **72**, 2139 (1939).

Aus Pyromellithsäure-anhydrid, Naphthalin und Aluminiumchlorid erhielten DIESBACH und SCHMIDT¹ zwei *Ketonsäuren* (V und VI), die sich durch Phosphorpentoxyd bei 300° zu *1.2, 8.9-Dibenz-pentacen-5.14 7.12-dichinon* VII und *1.2, 10.11-Dibenz-pentacen-5.14 7,12-dichinon* VIII kondensieren lassen.

3.) 1.14, 7.8-Dibenz-pentacen.



Dieses Ringsystem ist nur durch ein Chinon bekannt geworden, das von E. CLAR² aus *5.14, 7.12-Tetraoxy-6.13-dihydro-pentacen* I (siehe S. 188) durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure erhalten wurde.



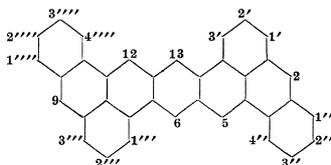
1.14, 7.8-Dibenz-pentacen-5.12-chinon II sublimiert im Vakuum in schönen, orangegelben Nadeln, die nicht bis 370° schmelzen, unverküpbar sind und sich in konzentrierter Schwefelsäure rot mit orangefarbener Fluorescenz lösen. Bei der Zinkstaubschmelze wird das Chinon bis zur *Hexahydroverbindung* III reduziert, die wohl am besten als *3.4', 7.4''-Bis-[trimethylen]-1.2, 5.6-dibenzanthracen* III zu bezeichnen ist. Die Unverküpbarkeit des Chinons und der Verlauf seiner Reduktion lassen es fraglich erscheinen, ob das rein aromatische *1.14, 7.8-Dibenz-pentacen* überhaupt existenzfähig ist.

Der Kohlenwasserstoff III bildet aus Xylol krystallisiert blaßgelbe, sublimierbare, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 255—256° (unkorr.), die in organischen Lösungsmitteln eine violettblaue Fluorescenz zeigen und sich in konzentrierter Schwefelsäure erst grünblau mit roter Fluorescenz, beim Erwärmen olivgrün lösen. Mit Maleinsäure-anhydrid in Xylol gekocht entsteht ein farbloses Additionsprodukt, das wahrscheinlich wie in sonstigen Fällen endocyclisch zu formulieren ist.

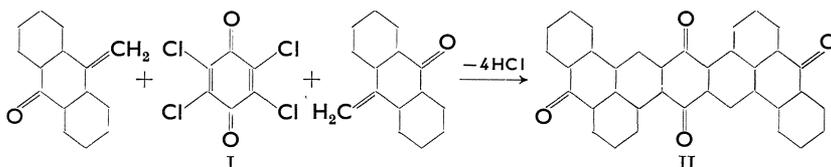
¹ DIESBACH u. SCHMIDT: *Helv.* **7**, 644 (1924).

² CLAR, E.: *B.* **73**, 409 (1940).

4.) 1.14, 3.4, 7.8, 10.11-Tetrabenz-pentacen.

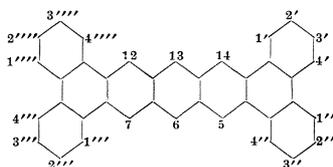


Ein *Dichinon* dieses noch unbekanntes Kohlenwasserstoffes entsteht, wenn 2 Mol. Methylen-anthron mit 1 Mol. Chloranil I oder 1 Mol. Benzochinon in siedendem Nitrobenzol oder Eisessig zur Reaktion gebracht werden¹.



Das *Dichinon* II, das auch als *Di-(benzanthrono-Bz-1'.2')*: 2.3, 5.6-benzochinon-(1.4) aufgefaßt werden kann, bildet aus Nitrobenzol sehr schwerlösliche, sublimierbare, braunseidig glänzende Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich braunorange ohne Fluoreszenz und gibt mit alkalischem Hydrosulfit eine grüne Küpe, aus der leicht ein schwerlösliches, grünes Kupensalz ausfällt. Eine *cis-bisangulare* Formulierung an Stelle der *trans-bisangularen* von II kann nicht ausgeschlossen werden, ist aber sehr unwahrscheinlich.

5.) 1.2, 3.4, 8.9, 10.11-Tetrabenz-pentacen.

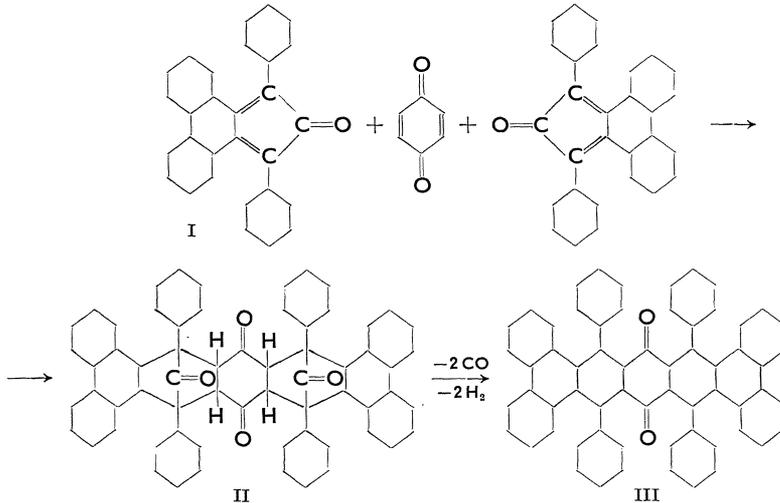


Von den höheren Benzologen des Pentacens ist nur das Chinon III bekannt, welches B. A. ARBUSOW, W. S. ABRAMOW und J. B. DEWTJATOW² durch Diensynthese aus 2 Mol Phencyclon I und p-Benzochinon über das sich zunächst bildende *Additionsprodukt* II gewannen. II spaltet beim Kochen mit Nitrobenzol Kohlenoxyd ab und wird zu III dehydriert.

¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 591496 (1932). — E. CLAR: B. **69**, 1686 (1936).

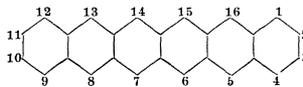
² ARBUSOW, B. A., W. S. ABRAMOW u. J. B. DEWTJATOW: J. Chim. gén. **9**, 1559 (1939); C. **1940** **I**, 705.

5. 14. 7. 12-Tetraphenyl-1. 2, 3. 4, 8. 9, 10. 11-tetrabenz-pentacen-6. 13-chinon III bildet aus Nitrobenzol gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 460—461°.



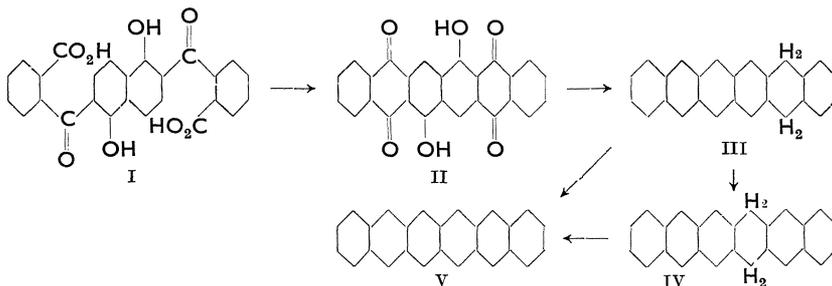
VI. Kohlenwasserstoffe, die sechs linear kondensierte Benzolringe enthalten.

1.) Hexacen.



Nach BENTLEY, FRIEDL, THOMAS und WEIZMANN¹ kann 1.5-Dioxy-naphthalin in Gegenwart von Borsäure zweimal mit Phthalanhydrid unter Bildung von I kondensiert werden. Die Autoren konnten aber diese Keton säure nicht zum *Dioxy-hexacen-dichinon* II ringschließen.

Später zeigte aber E. CLAR², daß Kondensation und Ringschluß in einer Operation ausgeführt werden können, wenn 1.5-Dioxy-naph-



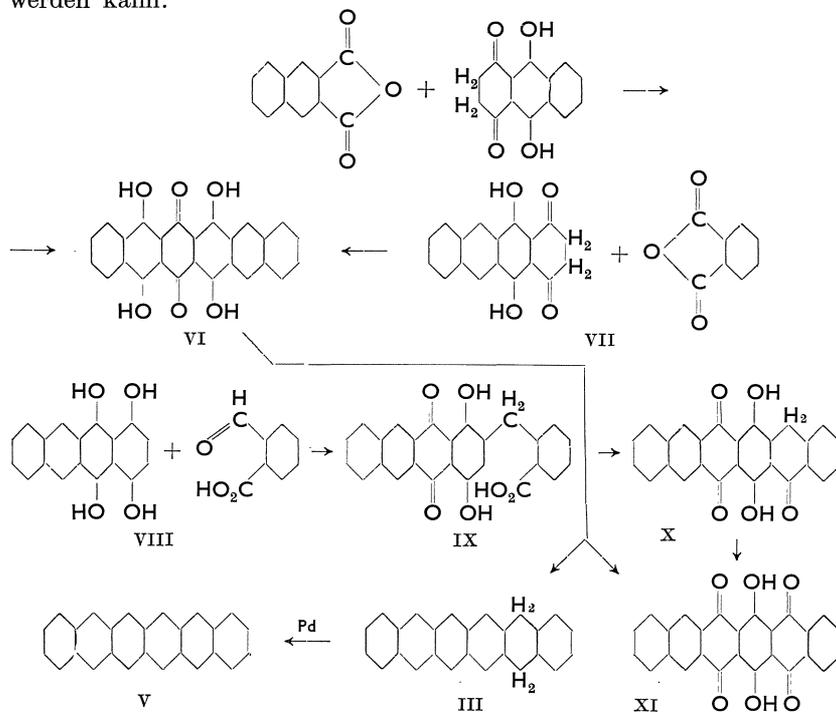
¹ BENTLEY, FRIEDL, THOMAS u. WEIZMANN: Soc. **91**, 411, 1588 (1907).

² CLAR, E.: B. **72**, 1817 (1939); A. P. 2210396 (1940); C. **1941 I**, 3151.

thalin und Phthalanhydrid in einer Schmelze von Aluminiumchlorid-Natriumchlorid zur Reaktion gebracht werden. Statt der Schmelze kann auch Tetrachloräthan als Lösungsmittel angewandt werden.

Das rotbraune *6.14-Dioxy-hexacen-5.16*, *8.13-dichinon* II läßt sich durch die Zinkstaubschmelze zum orangegelben *5.16-Dihydro-hexacen* III reduzieren, das mit Maleinsäure-anhydrid rasch entfärbt wird und sich beim Umkrystallisieren zum schwachgelben *6.15-Dihydro-hexacen* IV umzulagern scheint. Beide *Dihydroverbindungen* geben beim Sublimieren mit Kupferpulver im Vakuum im CO_2 -Strom *Hexacen* V.

CH. MARSCHALK¹ konnte noch auf anderen Wegen *Hexacenderivate* gewinnen. In ähnlicher Weise wie in der Pentacenerie läßt sich auch hier die Phthalanhydridsynthese anwenden. So ergibt die Kondensation von Leukochinizarin mit Naphthalin-2.3-dicarbonsäure-anhydrid, unter Zusatz einer kleinen Menge Aluminiumchlorid, dasselbe *5.16.7.14-Tetraoxy-hexacen-6.15-chinon* VI, das auch aus „Leukonaphthochinizarin VII und Phthalanhydrid mit wenig Aluminiumchlorid erhalten werden kann.



Ferner läßt sich „Leukonaphthochinizarin“ (Enolform VIII) in alkalischer Lösung mit Phthalaldehydsäure zu IX kondensieren. Der Ringschluß zu dem Anthronderivat X vollzieht sich in einer Schmelze von Aluminiumchlorid-Natriumchlorid. X wird mit Mangansulfat zum

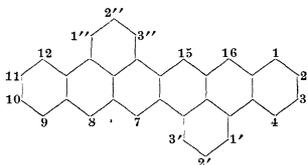
¹ MARSCHALK, CH.: Bl. (5) 6, 1112 (1939).

violetten *6.15-Dioxy-hexacen-5.16, 8.13-dichinon* XI oxydiert, welches auch aus VI durch Oxydation mit Luft in alkalischer Lösung erhalten werden kann.

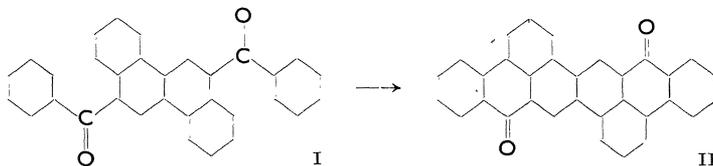
Die Zinkstaubdestillation der *Tetraoxyverbindung* VI liefert *5.16-Dihydro-hexacen* III, das von MARSCHALK mit Palladiumkohle in Trichlorbenzol unter Kohlensäure zum *Hexacen* V dehydriert wurde.

Eigenschaften. *Hexacen* krystallisiert oder sublimiert in fast schwarzen, tiefgrünen, derben Krystallen, mit stahlblauem Oberflächenglanz, die sich bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen zersetzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich langsam grün. *Hexacen* übertrifft *Pentacen* noch an Reaktivität und ist zur Zeit der *reaktivste Kohlenwasserstoff*, der nur aus kondensierten Benzolringen besteht. Es löst sich auch in hochsiedenden Lösungsmitteln nur sehr schwer. Die grünen Lösungen werden von Maleinsäureanhydrid oder beim Schütteln mit Luft sofort entfärbt.

2.) 5.6, 13.14-Dibenz-hexacen.



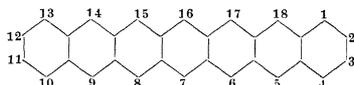
Ein Chinon dieses Kohlenwasserstoffes bildet sich nach einer Patentschrift der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*¹, wenn 2.8-Dibenzoyl-chrysen I bei 140—150° unter Durchleiten von trockenem Sauerstoff mit Aluminiumchlorid-Natriumchlorid verschmolzen wird. Sofern man die Möglichkeit der Verschiebung von Benzoylgruppen ausschließen will, könnte die Reaktion wie folgt formuliert werden.



5.6, 13.14-Dibenz-hexacen-8.16-chinon II krystallisiert aus Nitrobenzol in Nadelchen, die aus blaugrüner Küpe Baumwolle orangegelb färben. Ein ähnliches Kondensationsprodukt wird unter Verwendung von 2.8-Di-*p*-chlorbenzoyl-chrysen erhalten.

VII. Kohlenwasserstoffe, die sieben linear kondensierte Benzolringe enthalten.

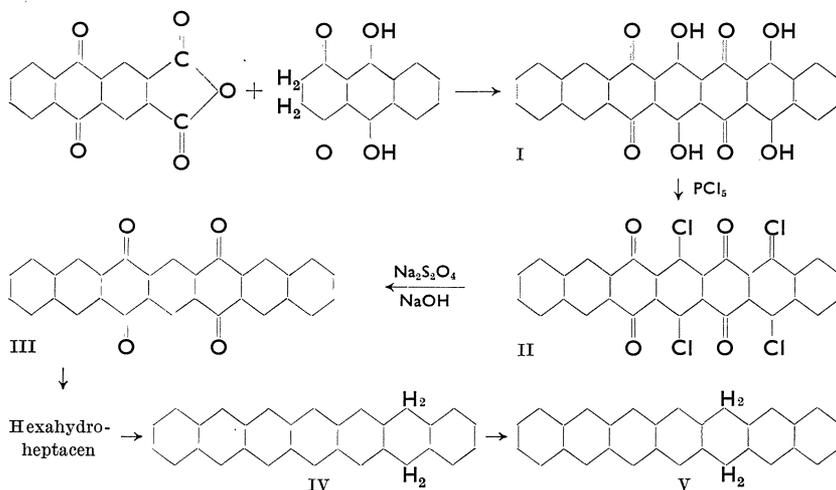
Heptacen.



¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 691 644 (1934); C. 1940 II, 1947.

Heptacen ist bisher noch nicht bekannt, doch sind von CH. MARSCHALK¹ zwei seiner Dihydroverbindungen dargestellt worden.

Bei der Einwirkung von Anthrachinon-2,3-dicarbonsäure-anhydrid auf Leukochinizarin in Gegenwart von 5–10% Aluminiumchlorid entsteht in 60proz. Ausbeute 5.18.7.16-Tetraoxy-heptacen-6.17, 8.15-dichinon I.



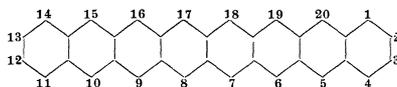
Da die Zinkstaubdestillation von I nicht zum Ziele führte, ersetzte MARSCHALK die vier Oxygruppen in I mit Phosphorpentachlorid durch Cl-Atome. II wurde dann mit alkalischem Hydrosulfit dehalogeniert und zu einer Leukoverbindung von III reduziert, die mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 200° zwei Reduktionsprodukte gibt, von denen das eine ein Hexahydro-heptacen sein dürfte. Letzteres wird beim Kochen mit Nitrobenzol zum 5.18-Dihydro-heptacen IV dehydriert. Dieser blauviolette Kohlenwasserstoff zeigt entsprechend seiner Formel IV die Farbe und die hohe Reaktivität des Pentacens. So wird er durch Luft und Licht sowie durch Maleinsäure-anhydrid schnell entfärbt. Bei der Sublimation im Vakuum im CO₂-Strom verschoben sich zwei Wasserstoffatome, und es bildet sich 6.17-Dihydro-heptacen V, welches die Eigenschaften eines Tetracenderivates hat. Dieser orangebraune Kohlenwasserstoff bildet sich auch, wenn das Leukoderivat von III mit Zinkstaub destilliert, oder wenn die Hexahydroverbindung im Vakuum mit Kupferpulver dehydriert wird.

Die Dehydrierung zum Heptacen ist bisher nicht gelungen. Nach dem Anellierungsprinzip müßte dieses noch reaktiver wie Hexacen sein und das Maximum seiner langwelligsten Absorption sollte schon im Ultrarot bei etwa 8400 Å liegen.

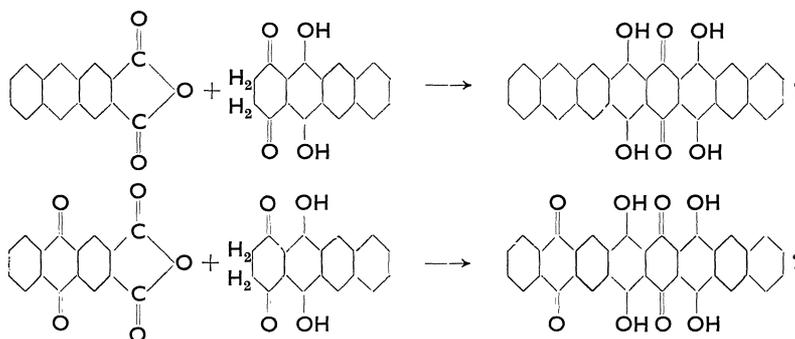
¹ MARSCHALK, CH.: Bl. (5) 5, 306 (1938). — Chemie et Industrie (Dix-huitième Congrès de Chimie Industrielle, Nancy 1938, 976 C.

VIII. Kohlenwasserstoffe, die acht linear kondensierte Benzolringe enthalten.

Oktacen.



Von diesem Kohlenwasserstoff, der noch nicht bekannt ist, hat CH. MARSCHALK¹ nach einer kurzen Mitteilung zwei Derivate dargestellt. Diese wurden erhalten, indem Anthracen-2.3-dicarbonsäure-anhydrid bzw. Anthrachinon-2.3-dicarbonsäure-anhydrid mit Leukonaphthochinizarin zur Reaktion gebracht wurden.



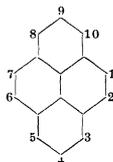
Das erstere Kondensationsprodukt ist alkaliunlöslich, sehr schwer löslich in siedendem Diphenyl-Diphenyloxyd, woraus es in braun-violetten Kristallen sich abscheidet.

Das zweite Produkt ist ebenfalls sehr schwer löslich und bildet bronzeglänzende braune Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure blauviolett lösen.

B. *peri*-Kondensierte Kohlenwasserstoffe.

I. Kohlenwasserstoffe, die sich vom Pyren ableiten.

1.) Pyren.



Pyren ist zwar schon seit fast 70 Jahren bekannt, wurde aber nach den ersten Untersuchungen wegen seiner schweren Zugänglichkeit längere Zeit nicht eingehender erforscht. Im *Steinkohlenteer* entdeckte

¹ MARSCHALK, CH.: Bl. (5) 5, 306 (1938).

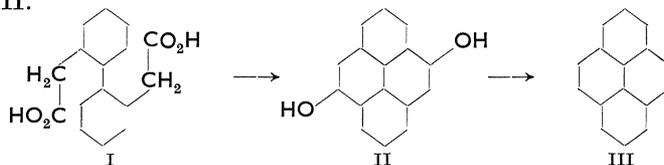
es GRAEBE¹. Zur Darstellung wurden die höchstsiedendsten Anteile des Teeres mit Schwefelkohlenstoff behandelt, wobei das Pyren in Lösung geht, während Chrysen zurückbleibt. Nach dessen Abtrennung wird der Schwefelkohlenstoff verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Pikrinsäure versetzt. Das auskrystallisierende *Pyrenpikrat* liefert nach Umkrystallisieren, Zerlegen mit Ammoniak und wiederholten Krystallisationen Pyren in gelben Tafeln oder Blättchen.

Wesentlich verbessert wurde die Darstellung des Pyrens aus Steinkohlenteer erst durch KRUBER², so daß Pyren jetzt im großen gewonnen werden kann und im Handel zu haben ist. Nach dem neuen Verfahren wird eine bei 370—390° siedende neutrale *Teerölfraction* in technischem Lösungsbenzol bei 160° mit Natrium behandelt. Dabei bildet das gleichzeitig vorhandene *Fluoranthren* eine feste Natriumverbindung, die durch Filtration abgetrennt wird. Aus der Mutterlauge wird das Pyren durch Destillation, Ausfrieren und Umkrystallisieren gewonnen.

Außer bei der trockenen Destillation der Steinkohlen wird Pyren auch noch bei anderen pyrogenen Prozessen gebildet. So bei der destruktiven Destillation von *Braunkohlenteeröl*³, aus Acetylen und Wasserstoff⁴ und bei der Zinkstaubdestillation von *Thebenol* oder *Thebenin*⁵. Die wichtigste Quelle für Pyren waren für einige Zeit die Abfallprodukte der Destillation der Quecksilbererze beim *Muffelofenbetrieb* von *Idria*, die als „*Stupp*“ und „*Stuppjett*“ bezeichnet wurden. Sie enthielten bis zu 20% Pyren und waren das Ausgangsmaterial für die Arbeiten von G. GOLDSCHMIEDT⁶ und BAMBERGER und PHILIP⁷, bis 1882 der Muffelofenbetrieb eingestellt wurde.

In neuerer Zeit ergibt neben der Verarbeitung des Steinkohlenteeres auch die *destruktive Steinkohlenhydrierung* größere Mengen Pyren und andere kondensierte Ringsysteme⁸.

Die erste Synthese des Pyrens wurde von R. WEITZENBÖCK⁹ durchgeführt. Aus *o,o'*-Ditolyl wurde über Dichlor- und Dicyan-ditolyl die *o,o'*-Diphenylendiessigsäure I dargestellt, die zum 1.6-Dioxyppyren II kondensiert werden kann. Letzteres gibt bei der Zinkstaubdestillation Pyren III.



¹ GRAEBE: A. **158**, 285 (1871).

² KRUBER: B. **64**, 84 (1931).

³ SCHULTZ u. WÜRTH: C. **1905 I**, 1444.

⁴ MEYER, R.: B. **45**, 1632 (1912). — MEYER u. TAEGER: B. **53**, 1263 (1920).

⁵ FREUND u. MICHAELIS: B. **30**, 1357, 1383 (1897). — VONGERICHTEN: B. **34**, 768 (1901).

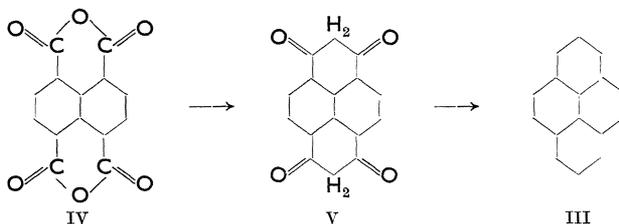
⁶ GOLDSCHMIEDT, G.: B. **10**, 2027 (1877); Mh. Chem. **2**, 1, 21 (1881).

⁷ BAMBERGER u. PHILIP: A. **240**, 147 (1887).

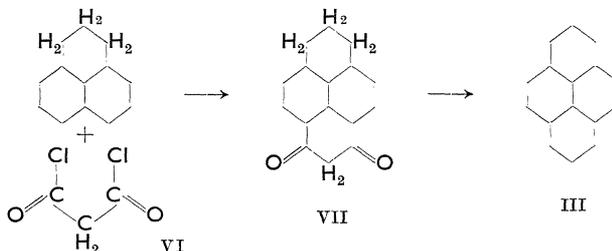
⁸ I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 781543; E. P. 435254; DRP. 639240 u. 640580; 654201; F. P. 816162; 834062; E. P. 493447; 493508; F. P. 49332; E. P. 497089; Belg. P. 427268; C. **1937 II**, 3846; C. **1939 I**, 3296, 3832.

⁹ WEITZENBÖCK, R.: Mh. Chem. **34**, 193 (1913).

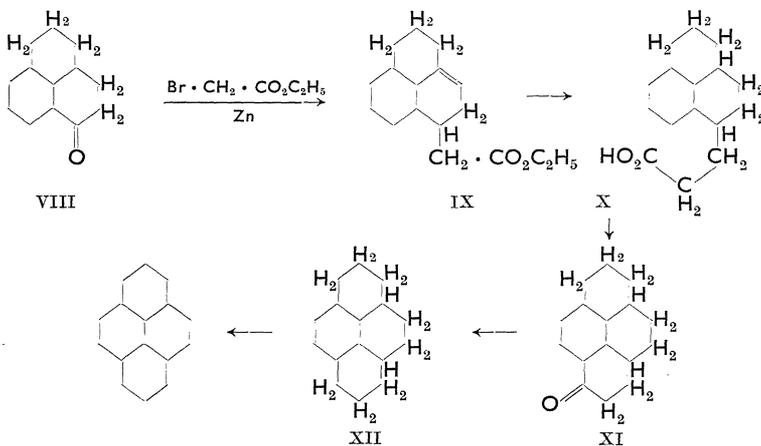
M. FREUND und K. FLEISCHER¹ kondensierten Naphthalin-1.8, 4.5-tetracarbonsäure-dianhydrid IV mit Malonester und destillierten das erhaltene *Naphthalin-1.8.4.5-di-indandion* V mit Zinkstaub.



Eine andere Synthese von K. FLEISCHER und E. RETZE² geht vom *peri*-Trimethylen-naphthalin VI aus, das mit Malonylchlorid und Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht wird. Das entstandene Kondensationsprodukt VII gibt bei der Zinkstaubdestillation Pyren.



Auf einem etwas längeren Weg wird die Pyrensynthese von J. v. BRAUN und E. RATH³ durchgeführt. Sie beginnt mit α -Tetralon, aus dem zunächst das Keton VIII aufgebaut und dieses mit Bromessigester



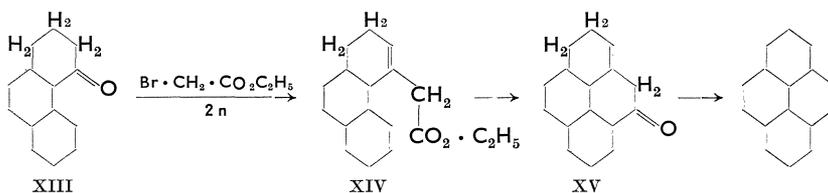
¹ FREUND, M., u. K. FLEISCHER: A. **402**, 77 (1914).

² FLEISCHER, K., u. E. RETZE: B. **55**, 3280 (1923).

³ v. BRAUN, J., u. E. RATH: B. **61**, 956 (1928).

und Zink zu IX umgesetzt wird. Im Ester IX wird zuerst die Doppelbindung hydriert und dann die $-\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe zu $-\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ reduziert, daraus mit Bromwasserstoff $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ erhalten, das mit Cyankalium das Nitril und durch Verseifung weiterhin die Säure X gibt. Der Ringschluß zu XI wird über das Säurechlorid mit Aluminiumchlorid bewirkt. Das *Keto-dekahydro-pyren* XI läßt sich nach CLEMMENSEN zum *Dekahydro-pyren* XII reduzieren. Die Dehydrierung von XII zum Pyren wird schließlich durch erhitztes Bleioxyd erreicht.

Nach J. W. COOK¹ wird *4-Keto-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren* XIII der REFORMATSKYschen Reaktion mit Bromessigester und Zink unterworfen, der erhaltene Ester XIV verseift und die Säure mit Schwefelsäure zu XV kondensiert. Dieses wird mit Amylalkohol und Natrium reduziert und dann mit Selen zum Pyren dehydriert.



Pyren ist lange Zeit für einen gelben Kohlenwasserstoff gehalten worden, dessen Farbigkeit nach G. GOLDSCHMIEDT² eine Folge seiner chinoiden Struktur sein sollte. E. CLAR³ zeigte jedoch, daß die *Gelbfärbung* dem Pyren nicht eigentümlich ist, da sie beim Kochen mit Maleinsäure-anhydrid in Xylol vollkommen verschwindet, ohne daß Pyren dabei in Reaktion tritt. Die Gelbfärbung kommt daher sehr wahrscheinlich von einer geringen Menge eines reaktiven Kohlenwasserstoffes der Anthracenreihe. Später verwendeten WINTERSTEIN, SCHÖN und VETTER⁴ die *chromatographische Adsorptionsanalyse* zur Reinigung des Pyrens und fanden, daß die gelbe Verunreinigung aus *Tetracen* und *Isopentaphen* (Naphtho-[1'.2': 2.3]-anthracen) besteht. Außerdem fanden sie noch etwas *2.3, 5.6-Dibenzocumarin* oder *Brasan* als Beigleitstoff.

Eigenschaften. *Reines Pyren* kristallisiert in monoklin prismatischen Tafeln, die auch in dicker Schicht vollkommen farblos sind. Es ist ziemlich leicht löslich, schmilzt bei 156° (korr.) und siedet bei etwa 404° . In Lösung zeigt es eine hellblaue Fluoreszenz. Mit Pikrinsäure in Alkohol bildet Pyren ein in dunkelroten Nadeln kristallisierendes *Pikrat* vom Schmelzpunkt 222° . Auch mit *Tetranitromethan* entsteht eine dunkelviolette Molekülverbindung. *Trinitrobenzol* gibt eine gelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 245° . *Absorptionsspektrum* des Pyrens s. Abb. 44.

¹ COOK, J. W.: Soc. **1934**, 366. ² GOLDSCHMIEDT, G.: A. **351**, 218 (1907).

³ CLAR, E.: B. **65**, 1427 (1932).

⁴ WINTERSTEIN, SCHÖN u. VETTER: H. **230**, 162 (1934).

⁵ DECKER, H.: B. **67**, 1636 (1934). ⁶ HERTEL, E.: A. **451**, 179 (1926).

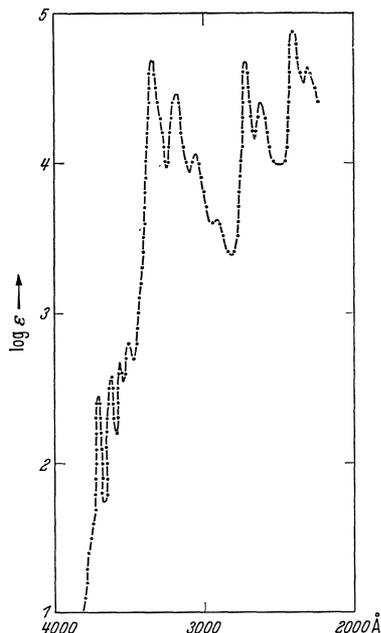
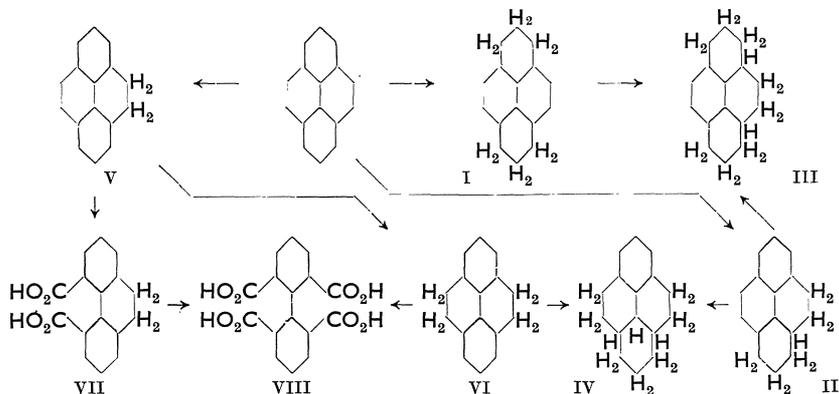


Abb. 44. Absorptionsspektrum des Pyrens in Alkohol nach E. CLAR: B. 69, 1677 (1936). Lage der Banden in Å: 3715, 3620, 3560, 3515; 3335, 3180, 3050, 2920; 2720, 2615, 2510; 2410; 2305.

Hydrierung. Die Reduktion von Pyren mit Natrium in Amylalkohol¹ liefert zwei *Hexahydro-pyrene*, denen nach den Arbeiten von COOK und HEWETT² die Struktur I bzw. II zukommen muß, denn das symmetrische *Hydro-pyren* I ergab bei der Oxydation *1.4, 5.8-Naphthalintetracarbonsäure*. Die katalytische Reduktion des Pyrens unter Verwendung eines Molybdän-sulfid-Aktivkohle-Katalysators wurde von COULSON³ studiert. Dabei zeigte sich, daß Pyren merkwürdig schwer zu reduzieren ist. Es bildet sich zunächst eine kleine Menge *Hexahydro-pyren* I und etwas *1.2-Dihydro-pyren* V. Unter energischeren Bedingungen entsteht dann noch *1.2, 6.7-Tetrahydro-pyren* VI und *assym.-Hexahydro-pyren* II. Die Wiederholung der Reduktion mit Amylalkohol und Natrium durch COULSON³ ergab, daß neben den bekannten beiden *Hexahydro-pyrenen* I und II auch noch *1.2-Dihydro-pyren* V, *1.2.6.7-Tetrahydro-pyren* VI und die beiden *Decahydro-pyrene* III und IV gebildet werden. Die Trennung dieser Kohlenwasserstoffe wurde durch die verschiedene Stabilität ihrer *Pikrate* erreicht. Die

Pikrate von *sym.-Hexahydro-pyren* I und von *1.2.6.7-Tetrahydro-pyren* VI bilden sich in Benzol, sind aber in Alkohol nicht stabil. *1.2-Dihydro-pyren* V und *assym.-Hexahydro-pyren* II geben in Alkohol stabile *Pikrate*,



¹ GRAEBE: A. 158, 297 (1871). — G. GOLDSCHMIEDT: A. 351, 226 (1907).

² COOK u. HEWETT: Soc. 1933, 401.

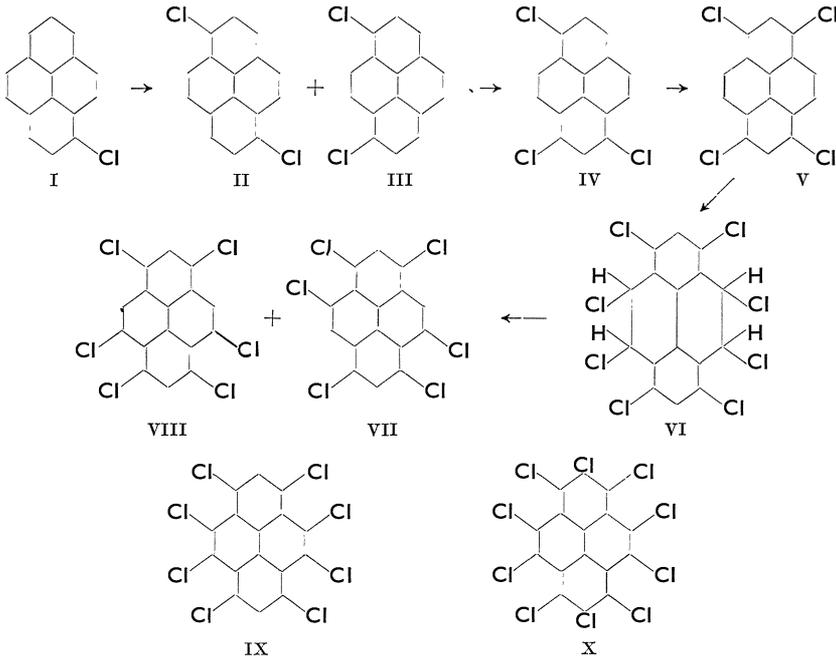
³ COULSON: Soc. 1937, 1298. — Vgl. I. KAGEHIRA: Bull. chem Soc. Japan 6, 241 (1931).

während die beiden *Decahydro-pyrene* III und IV keine Pikrate geben und sehr leicht löslich sind. Das *Decahydro-pyren* III wurde bereits von J. v. BRAUN und RATH (s. S. 198) synthetisch dargestellt.

1.2-Dihydro-pyren V kann in Eisessig mit Wasserstoffsuperoxyd zu *9.10-Dihydro-phenanthren-4.5-dicarbonsäure* VII oxydiert werden, während mit Kaliumpermanganat ebenso wie aus *1.2.6.7-Tetrahydro-pyren* VI die *Diphenyl-2.6.2'.6'-tetracarbonsäure* VIII erhalten wird.

Substitutionsreaktionen. Die Substitutionsreaktionen des Pyrens sind kürzlich von H. VOLLMANN, H. BECKER, M. CORELL und H. STREECK¹ (im folgenden mit V.B.C.S. zitiert) in einer umfangreichen Arbeit ausführlich studiert worden. Dabei hat sich gezeigt, daß der erste Substituent in *3-Stellung* eintritt. Die Di-Substitution erfolgt nebeneinander in *3.8-* und *3.10-Stellung*, die Tri-Substitution in *3.5.8-* und die Tetra-Substitution in *3.5.8.10-Stellung*. Zwischen Substituenten erster und zweiter Ordnung besteht bemerkenswerterweise dabei kein Unterschied.

Pyren wird sehr leicht *halogeniert*. G. GOLDSCHMIEDT und WEGSCHEIDER² chlorierten Pyren in Chloroform und erhielten *Monochlorpyren*, zwei *Dichlorpyrene* II und III, ein *Trichlorpyren* IV und ein *Tetrachlorpyren*, die sehr schwer voneinander zu trennen waren. *3-Chlorpyren* I läßt sich aber leicht darstellen, wenn die Chlorierung in Tetrachlorkohlenstoff mit Sulfurylchlorid vorgenommen wird (V.B.C.S.).



¹ VOLLMANN, H., H. BECKER, M. CORELL u. H. STREECK: A. 531, 1—159 (1937).

² GOLDSCHMIEDT, G., u. WEGSCHEIDER: Mh. Chem. 4, 238 (1883).

3.5.8.10-Tetrachlorpyren V entsteht in guter Ausbeute in Tetrachloräthan mit Chlor bei 60° (V.B.C.S.). Die weitere Chlorierung von V in Trichlorbenzol bei 100—110° führt zur Addition von vier Atomen Chlor unter Bildung von VI, die Abspaltung von Chlorwasserstoff daraus liefert zwei isomere *Hexachlorpyrene* VII und VIII. Beide ergeben bei weiterer Chlorierung unter Zusatz von Jod einheitliches *Oktachlorpyren* IX. Bei niedriger Temperatur in Chlorsulfonsäure mit Jod und Chlor bildet sich dagegen ein Additionsprodukt, das beim Erhitzen Chlorwasserstoff und Chlor abspaltet und in guter Ausbeute *Dekachlorpyren* X gibt (V.B.C.S.).

Analog der Chlorierung verläuft die Bromierung. In Tetrachlorkohlenstoff gibt Pyren mit Brom *3-Brompyren*¹ und mit mehr Brom zwei *Dibrompyren*, wahrscheinlich entsprechend II und III¹. In Benzol entsteht auch mit der für ein Dibrompyren berechneten Menge Brom *3.5.8-Tribrompyren*². Fast quantitativ kann *3.5.8.10-Tetrabrompyren* mit Brom in Nitrobenzol oder Trichlorbenzol bei 100—150° erhalten werden. Die Bromierung bleibt dann zum Unterschied von der Chlorierung stehen. Die Stellung der Halogenatome der meisten Halogenverbindungen des Pyrens wurde durch Oxydation zu *Pyrenchinonen* oder Abbau zu *Naphthalin-tetracarbonsäuren* bewiesen (V.B.C.S.).

3-Nitropyren wird aus Pyren mit verdünnter Salpetersäure³ oder mit wäßrigem Kaliumnitrit, verdünnter Schwefelsäure und ätherischer Pyrenlösung⁴, oder am besten mit Salpetersäure in Eisessig (V.B.C.S.) dargestellt. Mit diesen Methoden kann auch ein Gemisch zweier *Dinitropyrene* erhalten werden, aus dem das *3.8-Dinitropyren* rein abgeschieden wurde. Mit starker Salpetersäure bildet sich *3.5.8.10-Tetranitropyren*³ (V.B.C.S.).

Pyren-3-sulfonsäure wird aus Pyren in Tetrachlorkohlenstoff mit Chlorsulfonsäure bei 0—5° dargestellt⁵. Mit Schwefelsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch von *Disulfonsäuren* erhalten⁶ (V.B.C.S.), energisichere Einwirkung führt schließlich zur *Pyren-3.5.8-trisulfonsäure* und weiter zur *Pyren-3.5.8.10-tetrasulfonsäure*⁷.

FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktionen mit Pyren sind viel bearbeitet worden, da sie zu wichtigen Kondensationsprodukten führen. Die Substitutionsgesetzmäßigkeiten sind nicht anders als bei den anderen Derivaten. Monosubstitution findet immer in 3-Stellung statt. So bildet sich aus Pyren, Aluminiumchlorid und Harnstoffchlorid *Pyren-3-carbonsäureamid*, und daraus durch Verseifung dieselbe *Pyren-3-carbonsäure*⁸,

¹ LOCK, G.: B. **70**, 926 (1937). — Vgl. I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 803 820; C. **1937 I**, 1550.

² CLAR, E.: B. **69**, 1685 (1936). — Vgl. GRAEBE: A. **158**, 294 (1871).

³ GRAEBE: A. **158**, 292 (1871).

⁴ GOLDSCHMIEDT, G.: Mh. Chem. **2**, 580 (1881).

⁵ Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel: Schwz. P. 172 726 (1933); C. **1935 II**, 923. — Vgl. V. B. C. S.

⁶ GOLDSCHMIEDT, G.: Mh. Chem. **4**, 681 (1883).

⁷ TIETZE, E., u. O. BAYER: A. **540**, 189 (1939).

⁸ Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel: Schwz. P. 190 716 (1936); C. **1937 II**, 4107. — Imper. Chem. Industries: E. P. 486 668 (1936); C. **1938 II**, 3317.

die auch durch Oxydation von ebenfalls durch FRIEDEL-CRAFTSSCHE Reaktion erhaltenem *3-Acetyl-pyren*¹ dargestellt werden kann. Mit Chloracetylchlorid, Pyren und Aluminiumchlorid werden *3.8-* und *3.10-[Dichloracetyl]-pyren* dargestellt, die bei der Oxydation die entsprechenden *Dicarbonensäuren* liefern (V.B.C.S.). Mit Propionylchlorid an Stelle von Acetylchlorid wird *3-Propionylpyren* gebildet². Die sehr wichtige Kondensation von Bernsteinsäure-anhydrid mit Pyren und Aluminiumchlorid ist die erste Operation auf dem Wege zum *1.2-Benzpyren* von COOK und HEWETT³ und ergibt *Pyrenoyl-(3)-β-propionsäure*.

Mit Benzoylchlorid, Aluminiumchlorid und Pyren wird je nach den Reaktionsbedingungen *3-Benzoyl-pyren*⁴, ein Gemisch von *3.8-* und *3.10-Dibenzoyl-pyren*⁵ oder *3.5.8.10-Tetrabenzoyl-pyren*⁶ erhalten. Pyren läßt sich mit Benzoylchlorid in einer Schmelze vom Aluminiumchlorid-Natriumchlorid direkt zum *Pyranthron* (s. S. 245) kondensieren⁷. *Diaroyl-pyrene* sind ferner mit α - und β -Naphthoylchlorid und α -Thiophencarbonsäurechlorid dargestellt worden⁴. Ferner sind auch Kondensationsprodukte aus Pyren bzw. *3-Benzoyl-pyren* und Zimtsäurechlorid bekannt geworden⁸.

Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid geben mit Pyren unter milden Bedingungen *3-Pyrenoyl-o-benzoessäure*⁹, bei energischerer Einwirkung wird *3.4-Phthaloyl-pyren*¹⁰ gebildet, auch ein *Diphthaloyl-pyren* oder ein Gemisch von zwei Isomeren ist beschrieben worden¹¹.

Pyren-3-aldehyd ist aus Pyren, Formyl-methylanilin und Phosphoroxychlorid dargestellt worden. *Pyrenyl-3-essigsäure* bildet sich beim Kochen von Pyren, Monochloressigsäure und Dichlorbenzol (V.B.C.S.). Eine merkwürdige Beweglichkeit kommt den Cl-Atomen im *3.5.8.10-Tetrachlor-pyren* zu, das mit Benzol und Aluminiumchlorid unter Bildung von *3.5.8.10-Tetraphenyl-pyren* reagiert. Auch das Cl-Atom im *3-Chlor-pyren* ist beweglich, denn mit Aluminiumchlorid tritt Kondensation zweier Pyrenmoleküle zu einem *9-kernigen Kohlenwasserstoff* unsicherer Konstitution ein (V.B.C.S.). Mit Benzophenonchlorid und Aluminium-

¹ DZIEWOŃSKI u. STERNBACH: Roczniki Chem. **17**, 101 (1937); C. **1937 II**, 65. — Vgl. V. B. C. S.

² DZIEWOŃSKI u. TRZĘSIŃSKI: Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A, **1937**, 579.

³ COOK u. HEWETT: Soc. **1933**, 398. — Vgl. FIESER, HERSHBERG, LONG jr., u. NEWMAN: Am. Soc. **59**, 475 (1937); (V. B. C. S.).

⁴ SCHOLL u. SEER: A. **394**, 162 (1912). — SCHOLL, MEYER u. DONAT: B. **70**, 2180 (1937).

⁵ V. B. C. S. dort Seite 38 nach Richtigstellung einer Angabe von SCHOLL u. SEER: A. **394**, 162 (1912).

⁶ V. B. C. S. dort Seite 46. — Vgl. SCHOLL u. MEYER: Schwz. P. 176919 (1934); C. **1936 I**, 2637.

⁷ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 382877 (1932); C. **1933 I**, 1525.

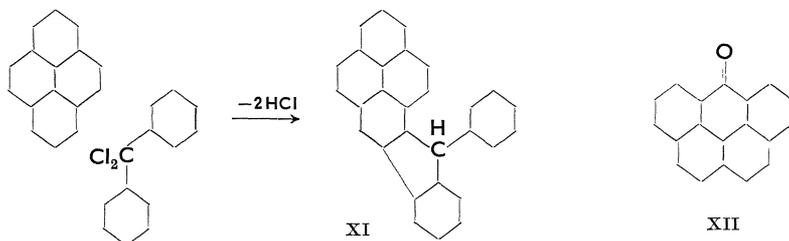
⁸ SCHOLL u. MEYER: Schwz. P. 176919 (1934); C. **1936 I**, 2637.

⁹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 589145; C. **1934 I**, 771. — COOK u. HEWETT: Soc. **1933**, 403. — E. CLAR: B. **69**, 1684 (1936).

¹⁰ Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Aussig: DRP. 574189 (SEDLMEYER: E. P. 366472.); C. **1932 II**, 447.

¹¹ V. B. C. S. Seite 49. — SCHOLL, MEYER u. DONAT B. **70**, 2180 (1937).

chlorid reagiert Pyren sehr leicht und bildet das kondensierte *Fluorenderivat* XI¹. Mit Glycerin und Schwefelsäure wird Pyren zum *1.8.9-Naphthanthron-(10)* XII kondensiert² (s. S. 305).



Homologe. Es sind nur wenig homologe Pyrene bekannt geworden. COOK und HEWETT³ beschrieben ein *Methylpyren* vom Schmelzpunkt 142,5—143,5° und eines vom Schmelzpunkt 68—70°, die von V. B. C. S. (dort S. 36) als *4-Methylpyren* bzw. *3-Methylpyren* ($F = 72^\circ$) erkannt worden sind. Durch Zinkstaubdestillation wurde von V. B. C. S. aus *3-Acetyl-pyren* ein *3-Äthyl-pyren* vom Schmelzpunkt 94—95° gewonnen. *Methyl-* und *Dimethylpyrene* sollen auch bei der destruktiven Hydrierung von Steinkohlen entstehen⁴.

Oxydation. Bei der Oxydation mit Chromsäure erhielt GRAEBE⁵ aus Pyren ein *Pyrenchinon*, dessen Struktur oft diskutiert worden ist, da sein weiterer Abbau zu *1.8-Naphthindenon-4.5-dicarbonensäure* III (Pyrensäure), *Naphthindenon* IV und *Naphthalin-4.5, 1.8-tetracarbonensäure* V⁶ nur ergibt, daß sich die Carbonyle nicht in den Stellungen 1, 2, 6, 7 befinden, aber nicht, welche Lage sie in den abgebauten Ringen eingenommen haben. Erst VOLLMANN, BECKER, CORELL und STREECK⁷ fanden, daß das bisher für einheitlich angesehene Pyrenchinon aus zwei isomeren Chinonen I und II besteht, die sie mit Hilfe der Diacetate der durch Reduktion entstehenden *Dioxy-pyrene* trennen konnten. Aus den *Dioxy-pyrenen* wurden dann die reinen *Chinone* durch milde Oxydation erhalten. *Pyren-3.8-chinon* I krystallisiert aus Nitrobenzol in langen, goldgelben Nadeln, die sich bei 290° dunkel färben und bei 309° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure gelborange lösen. Mit alkalischem Hydrosulfit bildet sich eine hellgelbe, intensiv blau fluoreszierende Küpe.

Das sich bei der Oxydation in größerer Menge bildende *Pyren-3.10-chinon* II krystallisiert aus Eisessig in bräunlichroten, langen Nadeln

¹ CLAR, E.: B. **69**, 1685 (1936).

² V. B. C. S., dort Seite 56; nach Richtigstellung einer Angabe von SCHOLL u. MEYER: B. **69**, 152 (1936).

³ COOK u. HEWETT: Soc. **1934**, 366.

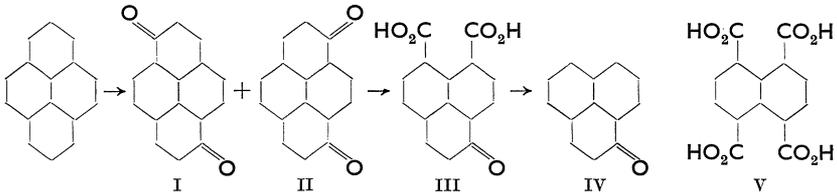
⁴ I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 816162 (1937); F. P. 834062 (1938); E. P. 493447 u. 493508 (1937); F. P. 49332 (1938); E. P. 497089 (1937); Belg. P. 427268 (1938); C. **1937 II**, 3846; C. **1939 I**, 3862.

⁵ GRAEBE: B. **3**, 742 (1870); A. **158**, 285 (1871).

⁶ BAMBERGER u. PHILIP: B. **19**, 1427 (1886); **20**, 365 (1887); A. **240**, 147 (1887).

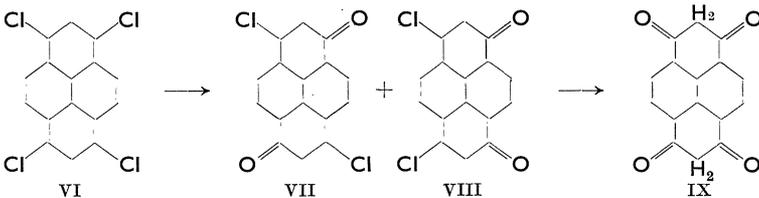
⁷ VOLLMANN, BECKER, CORELL u. STREECK: A. **531**, 5 (1937).

vom Schmelzpunkt 270°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist olivgrün. Die Küpe ist hellgelb und zeigt eine intensive blaugrüne Fluorescenz.

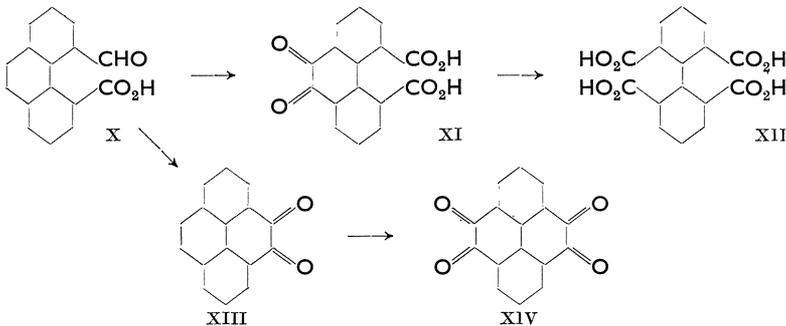


Die Konstitution der beiden Chinone I und II ergibt sich daraus, daß *3,8-Diamino-pyren* von gesicherter Konstitution durch Diazotieren, Verkochen und milde Oxydation in *Pyren-3,8-chinon* I übergeführt wird. Für *Pyren-3,10-chinon* bleibt dann nur noch die Formel II (V.B.C.S.).

Eine interessante Bildungsweise von Abkömmlingen dieser Pyrenchinone ist Dehalogenierung von *3,5,8,10-Tetrachlor-pyren* VI, aus dem mit 20proz. Oleum bei 85° zunächst ein Gemisch der *Dichlor-pyren-chinone* VII und VIII entsteht, das bei weiterer Einwirkung von 98proz. Schwefelsäure bei 200° *3,5,8,10-Tetraoxo-3,4,5,8,9,10-hexahdropyren* IX gibt.



Diese Methode ist mancher Variationen fähig (V.B.C.S.). Ein bemerkenswertes Ergebnis hat die Einwirkung von Ozon auf in Eisessig gelöstes Pyren. Dabei bildet sich *4-Phenanthren-aldehyd-5-carbonsäure* X,



die bei weiterer Oxydation mit Chromsäure in Eisessig *Phenanthrenchinon-4,5-dicarbonsäure* XI liefert. Mit alkalischem Permanganat wird X zur *Diphenyl-2,2',6,6'-tetracarbonsäure* XII oxydiert.

Wird 4-Phenanthrenaldehyd-5-carbonsäure X mit alkoholischem Kali oder Cyankali behandelt, so bildet sich das bemerkenswert beständige Pyren-1.2-chinon XIII. Bei weiterer Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht Pyren-1.2.6.7-dichinon XIV.

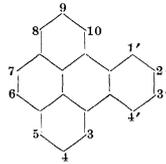
Pyren-1.2-chinon XIII, das auch durch Oxydation von 1-Oxy-2-aminopyren erhalten werden kann, krystallisiert aus Chlorbenzol in langen orangefarbenen Nadeln vom Schmelzpunkt 310°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünlich-blauer Farbe lösen. Alkalisches Hydrosulfit gibt eine gelbe, kaum fluoreszierende Küpe. Als o-Chinon bildet XIII mit o-Phenylendiamin ein Phenazin-Derivat.

Pyren-1.2,6.7-dichinon XIV bildet aus Nitrobenzol gelbe Nadeln, die sich bei 365° zersetzen, in konzentrierter Schwefelsäure gelb löslich sind und mit alkalischem Hydrosulfit eine gelbe Küpe geben. Mit o-Phenylendiamin tritt zweimalige Kondensation ein (V.B.C.S.).

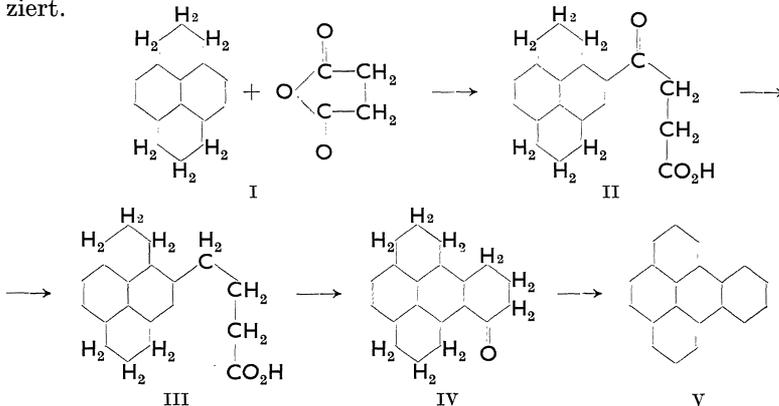
Biochemisches Verhalten. Pyren hat keine krebserregende Wirkung und vermag auch das Wachstum von Impftumoren nicht zu hemmen¹.

2.) 1.2-Benzpyren.

4.5-Benzpyren



J. W. COOK und C. L. HEWETT² kondensierten 3.4.5.8.9.10-Hexahydropyren I mit Bernsteinsäure-anhydrid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol. Die erhaltene Ketonssäure II wurde in das Semicarbazon übergeführt und dieses nach KISHNER-WOLFF mit Natriumalkoholat in Alkohol bei 180—190° zur Hexahydro-pyrenyl-buttersäure III reduziert.

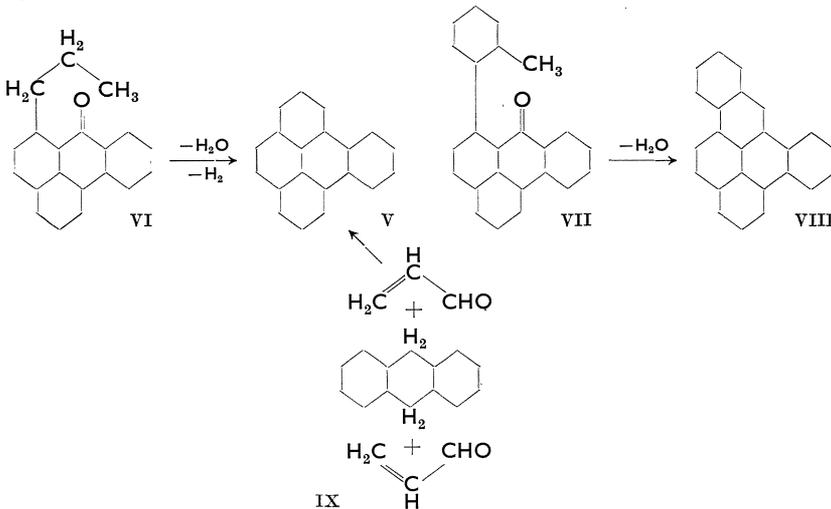


¹ HADDOW, SCOTT u. SCOTT: Proc. Roy. Soc. London (B) **122**, 477 (1937).
— HADDOW: J. Path. Bact. **47**, 567 (1938).

² COOK, J. W., u. C. L. HEWETT: Soc. **1933**, 401.

Der Ringschluß zum *Keto-dekahydro-benzpyren* IV gelingt mit 80proz. Schwefelsäure. IV wird mit Natrium in Alkohol reduziert und dann mit Selen zum 1.2-Benzpyren V dehydriert.

1.2-Benzpyren wurde von COOK, HEWETT und HIEGER¹ auch aus *Steinkohlenteerpech* dargestellt. Sie destillierten und lösten es in Benzol. Nach der Abscheidung von 2.3-Benzcarbazol wurde die Mutterlauge mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, das Benzol verdampft, der Rückstand mit heißer Essigsäure behandelt und gekühlt. Dabei wird rohes *Chrysen* abgeschieden. Die Mutterlauge liefert nach dem Versetzen mit Pikrinsäure kristallisierte *Pikrate*, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol reines 1.2-Benzpyren-Pikrat geben. Nach COOK und HEWETT l. c. ist ein Kohlenwasserstoff unbekannter Konstitution vom Schmelzpunkt 183°, den MEYER und TAEGER² durch Pyrokondensation aus Acetylen darstellten, identisch mit 1.2-Benzpyren.



Eine andere Synthese des 1.2-Benzpyrens wurde später noch von E. GHIGI³ vom *Benzanthron* ausgehend durchgeführt. Dieses gibt beim Behandeln mit Propyl-magnesiumjodid wahrscheinlich über ein Dihydrobenzanthron-Derivat 4-Propyl-benzanthron VI⁴, das bei der Zinkstaubdestillation in 1.2-Benzpyren übergeht. In derselben Arbeit wird ohne experimentelle Angaben noch auf die Möglichkeit einer ähnlichen Kondensation von 4-o-Tolyl-benzanthron VII zu 1,2,4,5-Dibenzpyren VIII hingewiesen.

Nach V. WEINMAYR (E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.)⁵ entsteht 1.2-Benzpyren aus 9.10-Dihydroanthracen, Acrolein und wasserfreier

¹ COOK, HEWETT u. HIEGER: Soc. **1933**, 396.

² MEYER u. TAEGER: B. **53**, 1261 (1920).

³ GHIGI, E.: Atti X. Congr. Intern. Chimica, Roma Vol. **III**, S. 178 (1938); C. **1939 II**, 3984.

⁴ CHARIER, G., u. E. GHIGI: B. **69**, 2220 (1936).

⁵ WEINMAYR, V. (E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.): Amer. P. 2145905 (1937); C. **1939 II**, 230.

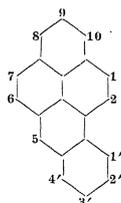
Flußsäure und folgender Destillation des Rohproduktes mit Quecksilber IX—V.

Eigenschaften. 1.2-Benzpyren krystallisiert aus Benzol in farblosen Prismen, die bei 178—179° schmelzen und ein rubinrotes, in Nadeln krystallisierendes *Pikrat* vom Schmelzpunkt 229—230° geben.

Biochemisches Verhalten. 1.2-Benzpyren besitzt *keine cancerogene Aktivität*¹.

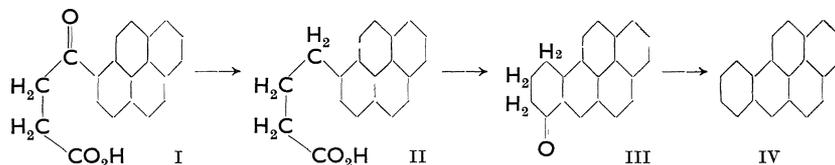
3.) 3.4-Benzpyren.

1.2-Benzpyren.



Dieser für die Erforschung des Krebsproblems sehr wichtige Kohlenwasserstoff wurde zuerst von COOK und HEWETT² synthetisiert und von COOK, HEWETT und HIEGER³ aus *Steinkohlenteerpech* isoliert.

Die Kondensation von Bernsteinsäure-anhydrid und Aluminiumchlorid mit Pyren in Nitrobenzol gibt β -3-Pyrenoylpropionsäure I. Mit Ammoniak und Zinkstaub wird sie zu γ -3-Pyrenoylbuttersäure II reduziert, die beim Ringschluß mit Zinntetrachlorid bei 115—120° in 4'-Keto-1'.2'3'.4'-tetrahydro-3.4-benzpyren III übergeht. III kann nach vorheriger Reduktion des Carbonyls oder direkt durch Erhitzen mit Selen in 3.4-Benzpyren IV übergeführt werden.



Diese Synthese wurde von mehreren Forschern⁴ wiederholt und etwas abgeändert mit dem Erfolg, daß die Ausbeuten erhöht werden konnten.

Eine andere, neue Synthese führten L. F. FIESER und E. B. HERSHBERG⁵ durch. Sie reduzierten *peri*-Naphthindenon V mit Wasserstoff in Gegenwart eines Kupfer-Chromitkatalysators zum *peri*-Trimethylen-

¹ COOK, HEWETT u. HIEGER: Soc. **1933**, 397.

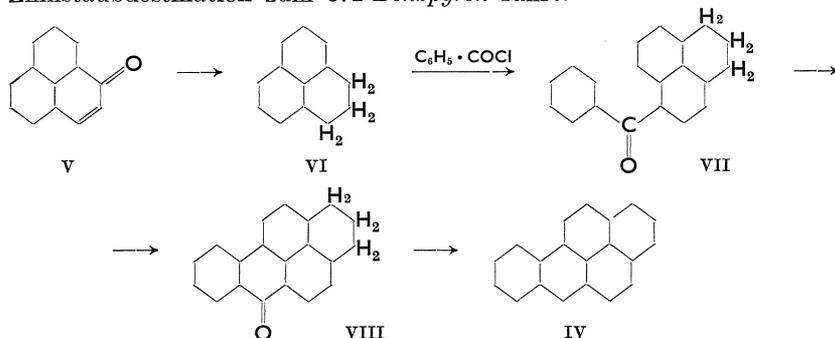
² COOK u. HEWETT: Soc. **1933**, 398.

³ COOK, HEWETT u. HIEGER: Soc. **1933**, 396.

⁴ MAISIN u. LIÉGEAIS: C. r. Soc. Biol. (Paris) **115**, 733 (1934). — WINTERSTEIN, VETTER u. SCHÖN: B. **68**, 1082 (1935); H. **230**, 173 (1934). — L. F. FIESER u. M. FIESER: Am. Soc. **57**, 782 (1935). — RONDONI u. CORBELLINI: Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. **21**, 128 (1935). — WINDAUS u. RENNHAKE: H. **249**, 256 (1937). — VOLLMANN, BECKER, CORELL u. STREECK: A. **531**, 48 (1937).

⁵ FIESER, L. F., u. E. B. HERSHBERG: Am. Soc. **60**, 1658 (1938).

naphthalin VI (*Perinaphthan*). Dieses gibt mit Benzoylchlorid das Keton VII, welches in der Schmelze von Aluminiumchlorid-Natriumchlorid zum 2.1'-Trimethylen-benzanthron VIII kondensiert wird, dessen Zinkstaubdestillation zum 3.4-Benzpyren führt.



Zur Isolierung des 3.4-Benzpyrens aus *Steinkohlenteerpech* verwendeten COOK, HEWETT und HIEGER¹ die Mutterlauge von der Darstellung des Pikrates des 1.2-Benzpyrens (s. S. 207), die mit Sodalösung von der Pikrinsäure befreit und im Vakuum destilliert wurde. Aus dem Destillat wurde 3.4-Benzpyren nach mehrmaligem Krystallisieren aus Benzol-Alkohol rein erhalten.

Aus *Rohpice*n stellten WINTERSTEIN, SCHÖN und VETTER² 3.4-Benzpyren mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse dar.

Eigenschaften. 3.4-Benzpyren krystallisiert aus Benzol-Methylalkohol in blaßgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 176,5—177,5°. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure orangerot mit grüner Fluorescenz, beim Erwärmen rot mit graublauer Fluorescenz. Sein *Pikrat* bildet dunkelrote Nadeln vom Schmelzpunkt 197—198°. *Absorptionsspektrum* von 3.4-Benzpyren s. Abb. 45.

Additions- und Substitutionsreaktionen. 3.4-Benzpyren reagiert nicht mit Maleinsäure-anhydrid¹, obwohl es drei linear kondensierte Benzolkerne enthält, da nur eine *meso*-Stellung frei ist.

Mit Brom in Schwefelkohlenstoff gibt es *Tribrom-3.4-benzpyren*³,

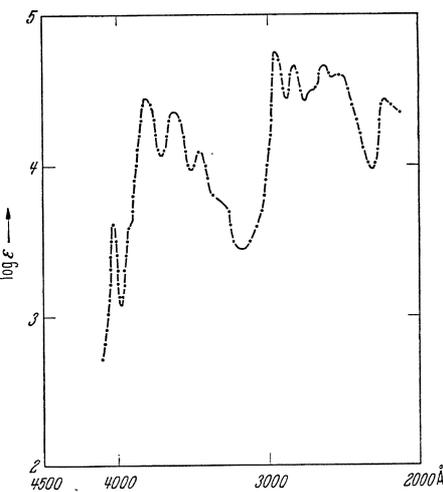


Abb. 45. Absorptionsspektrum des 3.4-Benzpyrens in Alkohol nach W. V. MAYNEORD u. E. M. F. ROE: Proc. Roy. Soc. London (A) 152, 323 (1935). Lage der Banden in Å: 4030; 3845, 3636, 3470, 3300; 2965, 2843, 2740, 2655, 2540; 2250.

¹ COOK, HEWETT u. HIEGER: Soc. 1933, 396.

² WINTERSTEIN, SCHÖN u. VETTER: H. 230, 163 (1934); Naturwiss. 22, 237 (1934)

³ WINDAUS u. RENNHAK: H. 249, 256 (1937).

mit Salpetersäure in Eisessig je nach den Bedingungen ein *5-Mono-* oder ein *Dinitroderivat*^{1, 2, 3}. Die Reduktion des *Mononitro-3.4-benzpyrens* liefert dasselbe *5-Amino-3.4-benzpyren*, welches auch durch Reduktion des aus 3.4-Benzpyren und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid erhältlichen Kupplungsproduktes dargestellt werden kann^{1, 3, 4}. Eine *Monosulfonsäure* des 3.4-Benzpyrens wurde mit Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid erhalten¹. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Aluminiumchlorid liefert *10-Acetyl-3.4-benzpyren*, aus dem durch Oxydation mit Hypochloritlösung *3.4-Benzpyren-10-carbonsäure* erhalten worden ist. Auch ein *Diacetyl-3.4-benzpyren* wurde dargestellt^{1, 5}. Aus *3.4-Benzpyren-10-carbonsäure* läßt sich über das Hydrazid durch CURTIUSSchen Abbau *10-Amino-3.4-benzpyren* gewinnen⁵. Mit Methylformanilid und Phosphoroxchlorid in o-Dichlorbenzol bildet sich aus 3.4-Benzpyren *3.4-Benzpyren-5-aldehyd*⁶. 3.4-Benzpyren und Sulfurylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff ergeben *5-Chlor-3.4-benzpyren*, aus dem mit CuCN *3.4-Benzpyren-5-nitril* darstellbar ist⁵. Mit Bleitetraacetat in Eisessig wird 3.4-Benzpyren zum *5-Acetoxy-3.4-benzpyren* oxydiert^{3, 6}. Aus *2.1'-Trimethylen-benzanthron* (S. 209) wurden durch katalytische Hydrierung einige hydrierte Derivate des 3.4-Benzpyrens dargestellt³.

Homologe. Auch einige Homologen des 3.4-Benzpyrens sind bekannt geworden. *5-Methyl-3.4-benzpyren* vom Schmelzpunkt 215,7 bis 216,2° wird durch Reduktion des 5-Aldehyds nach WOLFF-KISHNER erhalten⁶. Die Einwirkung von Methyl-lithium auf 2.1'-Trimethylenbenzanthron und Zinkstaubdestillation des Reaktionsproduktes liefert *6-Methyl-3.4-benzpyren*, Schmelzpunkt 171—171,5°⁶. *2'-* und *3'-Methyl-3.4-benzpyren*, Schmelzpunkt 138—139° bzw. 146,5—147°, werden erhalten, wenn zur Synthese von FIESER und HERSHBERG (s. S. 208) an Stelle von Benzoylchlorid Toluyllchloride verwendet werden⁷. Ein *2'-* oder *3'-Methyl-3.4-benzpyren*, Schmelzpunkt 143—144°, kann durch Kondensation von Pyren mit Methylbernsteinsäureanhydrid dargestellt werden⁸. Durch Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf *4'-Keto-1'.2'.3'.4'-tetrahydro-3.4-benzpyren* (S. 208, Formel III) und folgende Dehydrierung wird *4'-Methyl-3.4-benzpyren*, Schmelzpunkt 217,5—218°, erhalten⁹. *10-Äthyl-3.4-benzpyren* aus 10-Acetylbenzpyren durch Reduktion schmilzt bei 112°⁵.

Oxydation. Die Oxydation des 3.4-Benzpyrens mit Chromsäure verläuft ähnlich wie die des Pyrens. Es entstehen auch hier zwei Chinone nebeneinander, die sich durch fraktionierte Krystallisation der Diacetate der Hydrochinone nach VOLLMANN, BECKER, CORELL und

¹ WINDAUS u. RENNHAKE: H. **249**, 256 (1937).

² COOK u. HEWETT: Soc. **1933**, 403.

³ FIESER u. HERSHBERG: Am. Soc. **61**, 1565 (1939).

⁴ FIESER u. CAMPBELL: Am. Soc. **60**, 1142 (1938).

⁵ WINDAUS u. RAICHLE: A. **537**, 157 (1939).

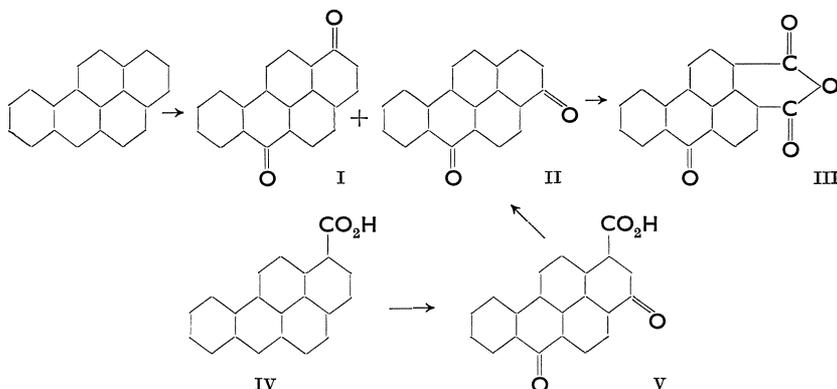
⁶ FIESER u. HERSHBERG: Am. Soc. **60**, 2542 (1938).

⁷ FIESER u. HERSHBERG: Am. Soc. **60**, 1658 (1938).

⁸ WINTERSTEIN, VETTER u. SCHÖN: B. **68**, 1079 (1935).

⁹ FIESER, L. F., u. M. FIESER: Am. Soc. **57**, 782 (1935).

STREECK¹ trennen lassen. Die Verseifung der letzteren, und milde Oxydation ergeben die reinen Chinone I und II.



3.4-Benzpyren-5.8-chinon I wurde von WINDAUS und RAICHLÉ² auch durch Oxydation von 3.4-Benzpyren-10-carbonsäure IV über die Chinon-carbonsäure V und deren Decarboxylierung dargestellt. Die beiden Chinone I und II geben bei weiterer Oxydation *Benzanthron-2.1'-dicarbonsäure-anhydrid* III, das schon auf anderem Wege erhalten worden ist³.

3.4-Benzpyren-5.10-chinon I krystallisiert aus Chlorbenzol in glänzenden goldorangen Nadeln vom Schmelzpunkt 295°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure carminrot lösen und mit alkalischem Hydrosulfit eine orangefelbe Küpe geben.

3.4-Benzpyren-5.8-chinon II bildet aus Eisessig orangerote Nadeln, die bei 245° schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich olivbraun und geben mit alkalischem Hydrosulfit eine rotstichig gelbe Küpe.

Biochemische Wirkung des 3.4-Benzpyrens. 3.4-Benzpyren ist ein *stark krebserregender Kohlenwasserstoff*, der in dieser Eigenschaft höchstens vom *Methyl-cholanthren* übertroffen wird. Die *Tumoren* auf der Haut von *Mäusen* erscheinen 90—100 Tage nach dem Beginne der Pinse lung mit 3.4-Benzpyren in Benzollösung. *Injektion* führt rasch zu *Sarkomen*. Infolge dieser Eigenschaften wurde der Kohlenwasserstoff bald nach seiner Entdeckung durch COOK, HEWETT und HIEGER⁴ in mehreren Laboratorien⁵ auf seine *carcinogene Fähigkeit* untersucht.

¹ VOLLMANN, BECKER, CORELL u. STREECK: A. **531**, 51 (1937). — Vgl. COOK u. HEWETT: Soc. **1933**, 403. — WINTERSTEIN u. VETTER: H. **230**, 173 (1934).

² WINDAUS u. RAICHLÉ: A. **537**, 157 (1939).

³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 494111 (1927); C. **1930 II**, 820.

⁴ COOK, HEWETT u. HIEGER: Soc. **1933**, 395.

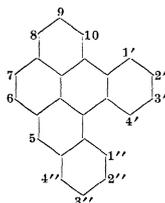
⁵ BARRY, COOK, HASLEWOOD, HEWETT, HIEGER, KENWAY: Proc. Roy. Soc. London (B) **117**, 318 (1935). — MAISIN u. COOLEN: C. r. Soc. Biol. (Paris) **117**, 109 (1934). — MAISIN u. LIÉGEAIS: C. r. Soc. Biol. (Paris) **115**, 733 (1934). — OBERLING, SANNIE u. GUÉRIN: Bull. Assoc. franç. Etude Canc. **25**, 156 (1936). — RONDONI u. CORBELLINI: Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. **21**, VI, 128 (1936). — SCHÜRCH u. WINTERSTEIN: H. **236**, 79 (1935). — SHEAR: Amer. J. Cancer

Während die Einführung der *Tribrom-*, *Mononitro-*, *Dinitro-*, *Monoamino-* und der *Sulfonsäuregruppe* die *Aktivität* des 3.4-Benzpyrens zum Erlöschen bringt¹, ist *4'-Methoxy-3.4-benzpyren* vielleicht *schwach wirksam*, *4'-Oxy-3.4-benzpyren* ist aber wieder *unwirksam*².

Wie bereits im allgemeinen Teil dieses Buches S. 71 erwähnt, konnten durch 3.4-Benzpyren die *ersten Heilungen menschlichen Hautkrebses* erzielt werden. Auch an die *Hemmung des Wachstums von Impftumoren* durch 3.4-Benzpyren im Tierexperiment sei hier nochmals erinnert.

Bemerkenswert ist noch, daß 3.4-Benzpyren nach COOK, DODDS, HEWETT und LAWSON³ eine sehr deutlich *oestrogene Wirkung* besitzt.

4.) 1.2, 3.4-Dibenzpyren.



Die Synthese des *1.2, 3.4-Dibenzpyrens* wurde von E. CLAR⁴ von der α -Naphthoyl-*o*-benzoesäure ausgehend durchgeführt. Mit Thionylchlorid bildet diese Säure ein Säurechlorid in der *Pseudoform* I, das in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur mit Benzol reagiert und *Phenyl- α -naphthyl-phthalid* II liefert. Dieses erleidet beim Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid eine Umlagerung zur *o*-(*Benzanthrenyl-10*)-benzoesäure III⁵. Durch Zinkstaubdestillation wird III in *1.2, 3.4-Dibenzpyren* IV übergeführt. Als Nebenprodukt entsteht noch ein Kohlenwasserstoff C₂₂H₁₆, der also zwei H-Atome mehr enthält als 1.2, 3.4-Dibenzpyren IV, aber nicht zu diesem dehydriert werden kann und demnach ein anderes Ringsystem haben muß. Die Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe gelingt leicht, da nur 1.2, 3.4-Dibenzpyren ein *Pikrat* bildet.

322 (1936). — L. F. FIESER: *Nucleus* **15**, 107 (1938); *Amer. J. Cancer* **34**, 37 (1938). — BACHMANN, COOK, DANSL, DE WORMS, HASLEWOOD, HEWETT, ROBINSON: *Proc. Roy. Soc. London (B)* **123**, 343 (1937). — COOK, HASLEWOOD, HEWETT, HIEGER, KENNAWAY u. MAYNEORD: *Amer. J. Cancer* **29**, 119 (1937). — COOK u. KENNAWAY: *Amer. J. Cancer* **33**, 50 (1938).

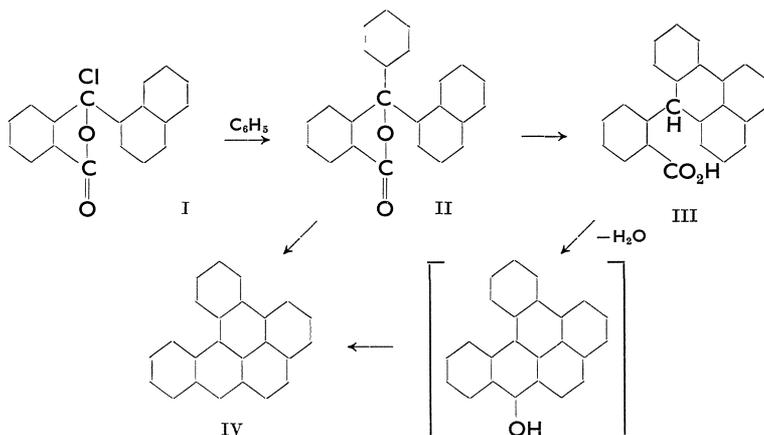
¹ WINDAUS u. RENNHAKE: *H.* **249**, 256 (1937).

² FIESER, HERSHBERG, LONG jr., NEWMAN: *Am. Soc.* **59**, 475 (1937). — Vgl. dagegen COOK, HASLEWOOD, HEWETT, HIEGER, KENNAWAY u. MAYNEORD: *Amer. J. Cancer* **29**, 220 (1937).

³ COOK, DODDS, HEWETT u. LAWSON: *Proc. Roy. Soc. London (B)* **114**, 272 (1934).

⁴ CLAR, E.: *B.* **63**, 112 (1930).

⁵ Weitere unveröffentlichte Arbeiten haben gezeigt, daß diese Umlagerung unter Umständen auch zur isomeren *1.2-Benzofluorenyl-(9)-o-benzoesäure* führen kann. E. CLAR: Privatmitteilung.



1, 2, 3, 4-Dibenzpyren IV kann auch aus *Phenyl- α -naphthyl-phthalid* II direkt dargestellt werden, wenn dieses bei höherer Temperatur mit Aluminiumchlorid verschmolzen wird. Ein zweiter Kohlenwasserstoff entsteht dann nicht.

Eigenschaften. 1, 2, 3, 4-Dibenzpyren IV krystallisiert aus Benzol-Eisessig in langen, gelben, sublimierbaren Nadeln vom Schmelzpunkt 226—227°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe lösen, die nach einigen Minuten nach olivgrün umschlägt. In Lösung zeigt es eine intensiv grüne Fluorescenz. Das *Absorptionsspektrum* ist in Abb. 46 wiedergegeben. Mit Pikrinsäure in Benzol bildet 1, 2, 3, 4-Dibenzpyren ein in dunkelroten Nadeln krystallisierendes *Pikrat* vom Schmelzpunkt 231°.

Homologe. Nach der obigen Methode lassen sich auch *Homologe* des 1, 2, 3, 4-Dibenzpyrens darstellen. Die Einwirkung von 1-Methylnaphthalin auf das Pseudochlorid der Benzoyl-*o*-benzoesäure in Gegenwart von Aluminiumchlorid gibt *Phenyl-(1-methylnaphthyl)-phthalid*, das im weiteren Reaktionsverlauf zu *7-Methyl-1, 2, 3, 4-dibenzpyren* vom Schmelzpunkt 225—226° führt¹.

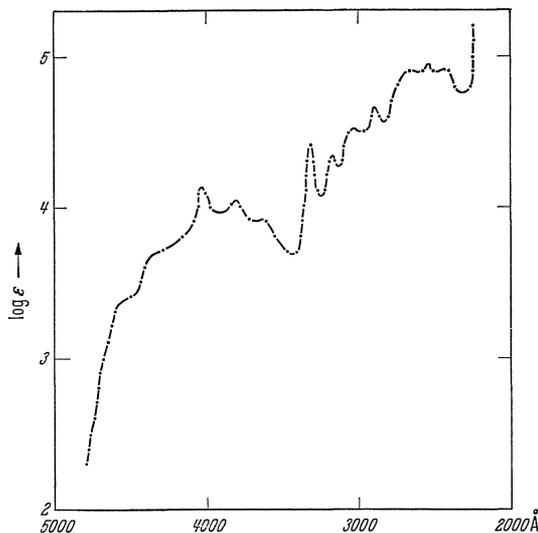
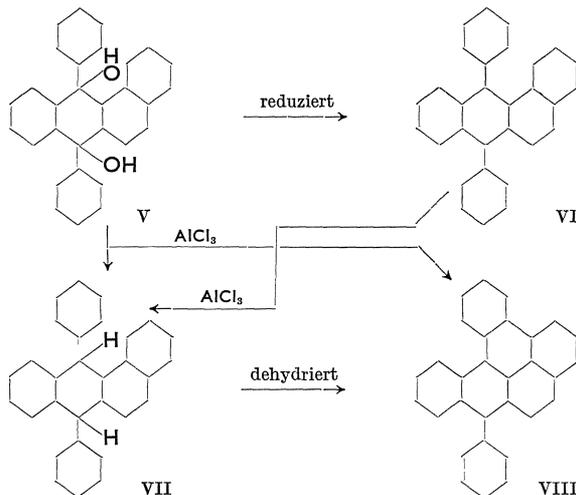


Abb. 46. Absorptionsspektrum des 1, 2, 3, 4-Dibenzpyrens in Benzol, ab 2800 Å in Alkohol nach E. CLAR: B. 69, 1679 (1936). Lage der Banden in Å: 4540, 4330; 4020, 3810, 3620; 3320, 3170, 3030; (in Benzol) 2910, 2640, 2550, 2460 (in Alkohol).

¹ CLAR, E.: Privatmitteilung.

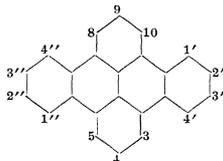
5-Phenyl-1,2,3,4-dibenzpyren läßt sich vom Tetraphen-7,12-chinon (1,2-Benzanthrachinon) aus synthetisieren. Mit Phenylmagnesiumbromid entsteht daraus das Diol V, das mit Aluminiumchlorid in Benzol Wasser abspaltet und in 5-Phenyl-1,2,3,4-dibenzpyren VIII übergeht. Als Nebenprodukt bilden sich wechselnde Mengen des Dihydroderivates VII, welches mit Platinkohle bei 300° sehr leicht zu VIII dehydriert werden kann. Das Dihydroderivat VII wird ferner erhalten, wenn das Diol V erst mit Jodkalium in Eisessig zu 7,12-Diphenyl-tetraphen VI reduziert und dann mit Aluminiumchlorid in Benzol zu VII umgelagert wird¹.



Biochemisches Verhalten. Schon nach einer vorläufigen Prüfung haben sich 1,2,3,4-Dibenzpyren und sein 7-Methylderivat als im hohen Maße carcinogen wirksam erwiesen. Obwohl beide Kohlenwasserstoffe beträchtlich weniger löslich sind als 3,4-Benzpyren oder Methylcholanthren, erschienen die Tumoren schnell².

5.) 1,2,6,7-Dibenzpyren.

4,5,9,10-Dibenzpyren.



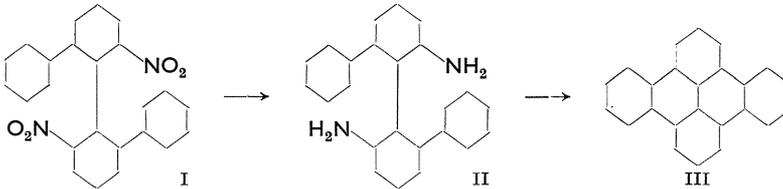
Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes bereitete SHIN-ICHI SAKO³ 3-Nitro-2-jod-diphenyl aus 2-Amino-3-nitro-diphenyl durch Diazotieren

¹ CLAR, E.: B. **63**, 112 (1930).

² BACHMANN, COOK, DANSI, DE WORMS, HEWETT u. ROBINSON: Proc. Roy. Soc. London (B) **123**, 350 (1937). — COOK u. KENAWAY: Amer. J. Cancer **33**, 53 (1938).

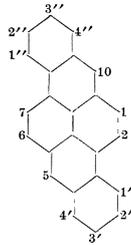
³ SAKO, S.: Bull. chem. Soc. Japan **9**, 55 (1934); C. **1935 I**, 1239.

und Behandeln mit Jodkalium. Mit Kupferpulver wird dann aus ersterem *2.2'-Dinitro-6.6'-diphenylbiphenyl* I gewonnen. Die beiden *Nitrogruppen* von I werden mit Zinnchlorür und Chlorwasserstoff in Eisessig zu *Aminogruppen* II reduziert. Durch Tetrazotieren und Zersetzen entsteht neben anderen Produkten *1.2, 6.7-Dibenzpyren* III.

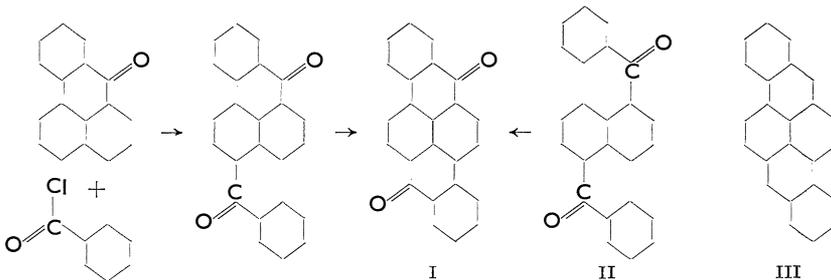


Eigenschaften. *1.2, 6.7-Dibenzpyren* krystallisiert aus Benzol in wenig löslichen, kleinen glänzenden Krystallen mit schwach gelbem Schimmer vom Schmelzpunkt 353—355°.

6.) 3.4, 8.9-Dibenzpyren.



3.4, 8.9-Dibenzpyren-5.8-chinon I wurde erstmalig in den Höchster Farbwerken¹ dargestellt, indem Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf Benzanthron bei gleichzeitigem Einleiten von Luft oder in Gegenwart von Oxydationsmitteln zur Einwirkung gebracht wurden. Auch *1.5-Dibenzoylnaphthalin* II erleidet auf diese Weise einen doppelten Ringschluß zu I². Am besten werden diese technisch wichtigen Kondensationen in einer dünnflüssigen Schmelze von Aluminiumchlorid-



¹ Höchster Farbwerke: DRP. 412 053 (1922); 423 720 (1924); 420 412 (1923); 423 283 (1923). — I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 430 558 (1924); 440 890 (1924).

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 426 711 (1924); 483 229 (1927).

Natriumchlorid ausgeführt, in die sich trockener Sauerstoff leicht einrühren läßt¹.

Aus 3.4, 8.9-Dibenzpyren-5.8-chinon I ist 3.4, 8.9-Dibenzpyren III zuerst von E. CLAR² mittels der Zinkstaubschmelze (s. S. 74) in über 80proz. Ausbeute gewonnen worden. Durch Reduktion des Chinons mit Jodwasserstoff und Phosphor und anschließende Dehydrierung wurde 3.4, 8.9-Dibenzpyren von G. B. SILBERMANN³ dargestellt. Eine geringere Ausbeute liefert die Zinkstaubdestillation des Chinons⁴.

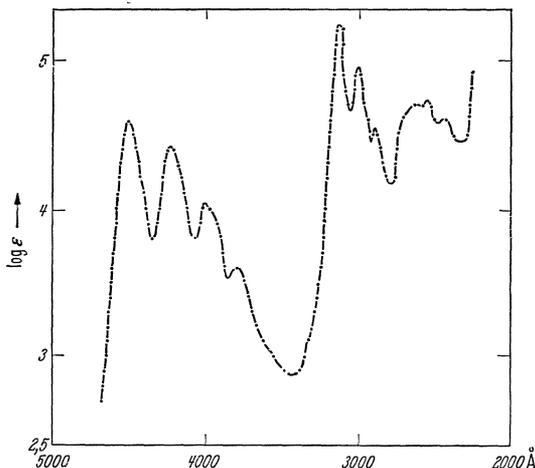


Abb. 47. Absorptionsspektrum des 3.4, 8.9-Dibenzpyrens in Benzol, ab 2800 Å in Alkohol nach E. CLAR: B. 69, 1677 (1936). Lage der Banden in Å: 4510, 4240, 4010, 3790; 3135, 3010, 2900; (in Benzol) 2640, 2560, 2420 (in Alkohol).

Eigenschaften. 3.4, 8.9-Dibenzpyren kristallisiert aus Xylol in goldgelben Plättchen vom Schmelzpunkt 308° (unkorr.), die sich in konzentrierter Schwefelsäure erst carminrot, dann violett und reinblau mit roter Fluoreszenz lösen. Das *Absorptionsspektrum* s. Abb. 47.

Biochemisches Verhalten. 3.4, 8.9-Dibenzpyren ist in *hohem Grade cancerogen aktiv*⁵. Die Injektion seiner Lösung in Olivenöl ergab in allen Fällen *maligne Tumoren*⁶.

3.4, 8.9-Dibenzpyren-5.10-chinon III (*Indanthregoldgelb*) gibt aus Nitrobenzol gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 391—392° (korr.). In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich violettrot. Mit alkalischem

¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 518316; DRP. 555180; C. 1932 II, 3627.

² CLAR, E.: Amer. P. 2172020; Tschech. Prior. 16. 5. 1936; B. 72, 1645 (1939).

³ SILBERMANN, G. B.: Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. 7, 234 (1937); C. 1937 I, 4787.

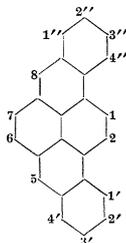
⁴ VOLLMANN, BECKER, CORELL u. STREECK: A. 531, 129 (1937).

⁵ BACHMANN, COOK, DANSI, DE WORMS, HASLEWOOD, HEWETT u. ROBINSON: Proc. Roy. Soc. London (B) 123, 350 (1937). — COOK u. KENNAWAY: Amer. J. Cancer 33, 53 (1938).

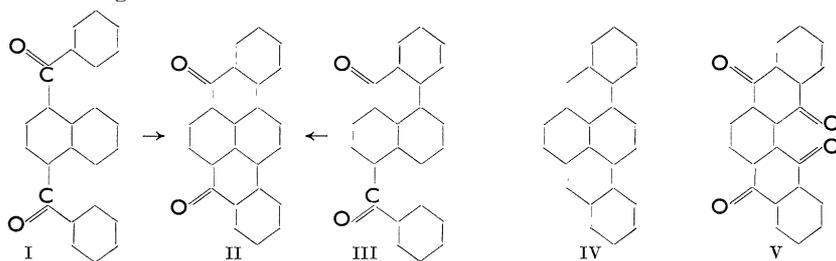
⁶ KLEINENBERG, G. E.: Arch. des Sci. biol. 51, 127 (1938); 56, 39, 48 (1939); C. 1940 II, 1031.

Hydrosulfid bildet sich eine rote Küpe. Als *Indanthrengoldgelb* hat das Chinon technische Bedeutung erlangt. Zahlreiche Derivate wurden mit Hilfe der oben erwähnten Synthesen oder durch direkte Substitution gewonnen.

7.) 3.4, 9.10-Dibenzpyren.



SCHOLL und NEUMANN¹ kondensierten Naphthalin-1.4-dicarbonsäurechlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zum 1.4-Dibenzoyl-naphthalin I, welches beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid unter doppeltem Ringschluß in 3.4, 9.10-Dibenzpyren-5.8-chinon II übergeht. Wie Untersuchungen der I.G. Farbenindustrie A.G.² ergaben, bildet sich das Chinon auch aus 2-Benzoyl-benzanthron III, welches aus Benzanthron-2-carbonsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid gewonnen werden kann. Für die technische Brauchbarkeit der Verfahren ist jedoch die Anwendung der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze unter Einrühren von trockenem Sauerstoff beim Ringschluß notwendig.



SCHOLL und NEUMANN gewannen 3.4, 9.10-Dibenzpyren IV aus seinem Chinon durch *Zinkstaubdestillation*. Bessere Ausbeute von etwa 85% werden auch hier mit der *Zinkstaubschmelze* von E. CLAR³ erzielt.

Eigenschaften. Aus Xylol krystallisiert bildet 3.4, 9.10-Dibenzpyren grünlichgelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 280°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure blau mit roter Fluorescenz lösen. In organischen Lösungsmitteln ist es wenig löslich und zeigt darin eine blaue Fluorescenz. Das *Absorptionsspektrum* ist in Abb. 48 wiedergegeben.

¹ SCHOLL u. NEUMANN: B. **55**, 118 (1922).

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 518316 (1927); 555180 (1929); E. P. 287050 (1928); C. **1932 II**, 3627; **1928 I**, 3000.

³ CLAR, E.: B. **72**, 1645 (1939).

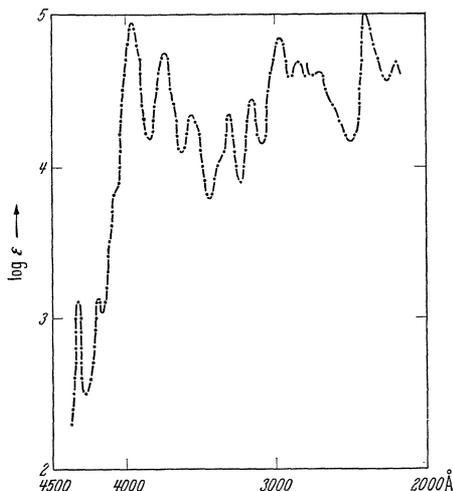


Abb. 48. Absorptionsspektrum des 3,4,9,10-Dibenzpyrens in Benzol, ab 2800 Å in Alkohol nach E. CLAR: B. 69, 1677 (1936). Lage der Banden in Å: 4330, 4190, 4080; 3970, 3750, 3565; 3320, 3170, 2970, 2850; (in Benzol) 2720; 2420, 2220 (in Alkohol).

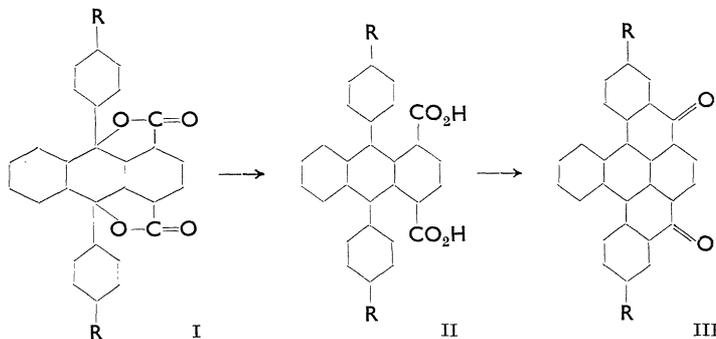
3,4,9,10-Dibenzpyren-5,8-chinon II krystallisiert aus Nitrobenzol in scharlachroten Nadeln vom Schmelzpunkt 365° (unkorr.). Die Lösungs-farbe in konzentrierter Schwefel-säure ist olivgrün. Mit alkalischem Hydrosulfit ist das Chinon gelbrot verküperbar.

Oxydation. Die Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure führt zuerst zum Chinon II und dann zum Pentaphen-5,14,8,13-di-chinon V (s. S. 154)¹.

8.) Tribenzpyrene.

Keines der Tribenzpyrene ist bekannt, doch sind einige ihrer Ab-kömmlinge dargestellt worden, die hier kurz erwähnt werden mögen.

Nach SCHOLL und MEYER² entstehen bei der Einwirkung von Anthrachinon-1,4-dicarbonsäure-chlorid auf Toluol bzw. Anisol und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol neben anderen Produkten auch die Dilactone I (R = CH₃ bzw. OCH₃), die sich mit Jodwasserstoff in Eis-essig zu den 9,10-Diaryl-anthracen-1,4-dicarbonsäuren II reduzieren lassen.



Letztere gehen mit Schwefelsäure einen doppelten Ringschluß ein und bilden die 1,2,3,4,9,10-Tribenzpyren-5,8-chinone (homöo-Coerdian-throne) III (R = CH₃ bzw. OCH₃). Das Dimethylderivat von III ist ein blauer, das Dimethoxyderivat ein grüner Küpenfarbstoff.

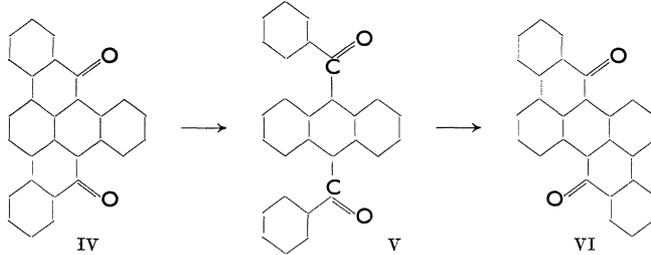
Beim Verschmelzen von 9,10-Dibenzoyl-anthracen V mit Aluminium-chlorid bildet sich ein rotviolett bis blaues Kondensationsprodukt³,

¹ SCHOLL u. NEUMANN: B. 55, 118 (1922).

² SCHOLL u. MEYER: A. 512, 112 (1934).

³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 430557 (1924).

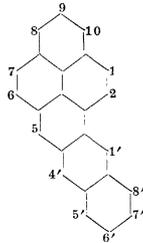
das ein 1.2, 4.5, 8.9-Tribenzpyren-3.10-chinon IV oder ein 2.3, 8.9-Dibenzperylen-1.7-chinon VI oder ein Gemisch von beiden sein kann. Möglicherweise werden die Benzoylgruppen vor der Kondensation verschoben, so daß auch noch andere Konstitutionen in Betracht kommen.



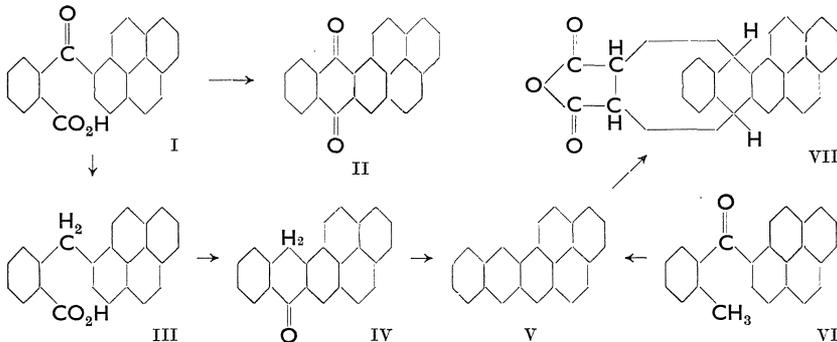
Ähnliche Kondensationsprodukte werden aus anderen Dibenzoylanthracenen erhalten¹, unter denen auch ein 1.2, 3.4, 8.9-Tribenzpyren-5.10-chinon ist¹.

9.) Naphtho-[2', 3' : 3. 4]-pyren.

2'. 3'-Naphtha-1. 2-pyren.



Die Einwirkung von Phthal-anhydrid und Aluminiumchlorid auf Pyren ist von mehreren Autoren² beschrieben worden. Dabei bildet



¹ E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.: A. P. 1991687 (1933); C. 1935 II, 2454.

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 589145; C. 1934 I, 771. — COOK u. HEWETT: Soc. 1933, 403. — E. CLAR: B. 69, 1684 (1936). — Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Aussig: DRP. 574189 (SEDLMEYER, E. P. 366472); C. 1932 II, 447. — I. G. Farbenindustrie A.-G.: 590579; C. 1934 II, 3846.

sich zuerst *3-Pyrenoyl-o-benzoesäure* I, die in derselben oder einer besonderen Operation durch Ringschluß in *3.4-Phthaloylpyren* II übergeführt werden kann. J. W. COOK¹ reduzierte die Säure I vor dem Ringschluß zu III, welches mit Chlorzink das *Anthronderivat* IV gibt. Letzteres kann mit Natronlauge und Zinkstaub zum *Naphtho-[2'.3':3.4]-pyren* V reduziert werden. Außer diesem Verfahren und der Zinkstaubdestillation des Chinons II² kann der Kohlenwasserstoff auch noch durch Pyrolyse von *3-(o-Toluyl)-pyren* VI gewonnen werden^{1,2}.

Eigenschaften und biochemisches Verhalten. *Naphtho-[2'.3':3.4]-pyren* V bildet aus Xylol sublimierbare, orangefarbene Blättchen vom

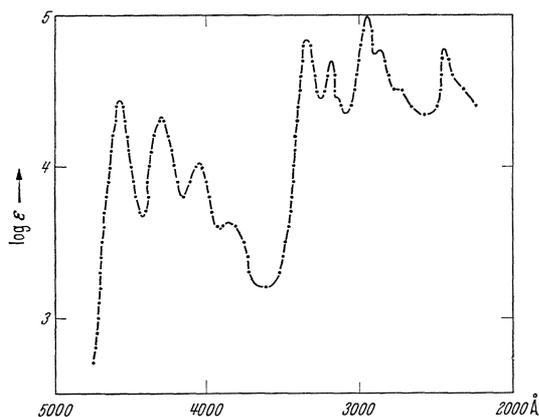


Abb. 49. Absorptionsspektrum des *Naphtho-[2'.3':3.4]-pyrens* in Benzol, ab 2800 Å in Alkohol nach E. CLAR: B. 69, 1679 (1936). Lage der Banden in Å: 4580, 4310, 4060, 3850; 3350, 3200; 2970, 2860; (in Benzol) 2465 (in Alkohol).

Schmelzpunkt 273°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich erst violett, dann braun und schließlich grün. Die Lösung in Xylol zeigt eine stark grüne Fluorescenz. Das *Absorptionsspektrum* s. Abb. 49. Mit Pikrinsäure in Benzol entsteht ein zersetzliches *Pikrat* vom Schmelzpunkt 205°. *Naphtho-[2'.3':3.4]-pyren* hat die besondere Eigenschaft eines *Acens* mit Maleinsäureanhydrid zu reagieren. Dabei bildet sich schnell das endocyclische, farblose Additionsprodukt VII^{1,2}. *Naphtho-[2'.3':3.4]-pyren* wirkt nicht *krebserregend*¹.

3.4-Phthalyl-pyren krystallisiert aus Nitrobenzol in hellroten Nadeln, die bei 250—251° (unkorr.) schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen. Die Küpe ist in dicker Schicht grün, in dünner rosa.

10.) 8.9-Benz-naphtho-[2'.1':3.4]-pyren, Dinaphtho-[2'.3':3.4], [2''.3'':8.9]-pyren und 3.4-Benz-anthraceno-[2'.1':8.9]-pyren.

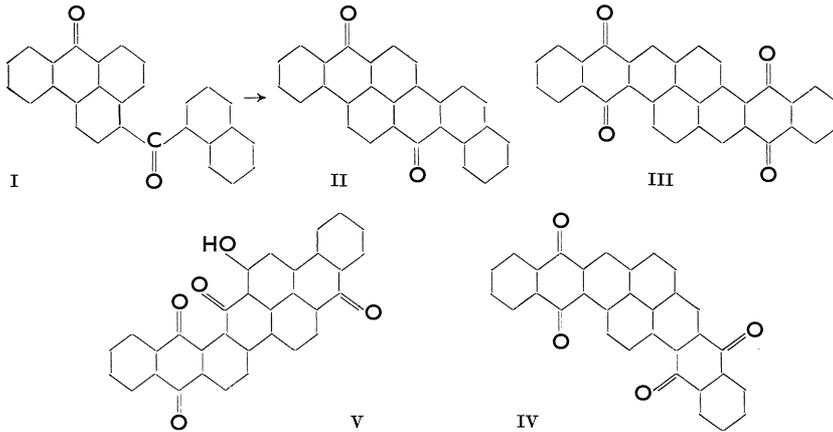
Von den höheren Benzologen des Pyrens sind nur noch einige Chinone bekannt geworden.

Bei der Aluminiumchloridschmelze von 1'-(α -Naphthoyl-)benzanthron I unter Zuführung von Luft entsteht *8.9-Benz-naphtho-[2'.1':3.4]-pyren-5.10-chinon* II. Es färbt Baumwolle aus der Küpe in braun-orangen Tönen. Ein ähnlicher Farbstoff wird aus 1'-(α -Acenaphthoyl-)benzanthron erhalten³.

¹ COOK u. HEWETT: Soc. 1933, 403.

² CLAR, E.: B. 69, 1684.

³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 446187 (1925); C. 1927 II, 1096; C. 1927 I, 1228.

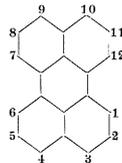


Energische Einwirkung von überschüssigem Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid auf Pyren bei höherer Temperatur oder die Reaktion zwischen 3-Pyrenoyl-o-benzoesäure und Phthalanhydrid in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze liefert ein Kondensationsprodukt, das erwartungsgemäß aus den zwei *Dipthaloyl-pyrenen* III und IV bestehen wird¹. Die symmetrischere Verbindung III dürfte bei der Krystallisation angereichert werden. Sie krystallisiert aus Nitrobenzol oder Trichlorbenzol in braunen Nadeln, die bis 400° noch nicht geschmolzen sind, sich in konzentrierter Schwefelsäure grün lösen und eine violette Küpe geben. Das *3.4-Benz-anthraceno-[2'.1':8.9]-pyren-Derivat* V wird durch Oxydation von *Violanthron-chinon* erhalten (vgl. S. 256). Durch Alkylierung lassen sich aus V orangerote Küpenfarbstoffe gewinnen².

II. Kohlenwasserstoffe, die sich vom Perylen ableiten.

1.) Perylen.

peri-Dinaphthylen.



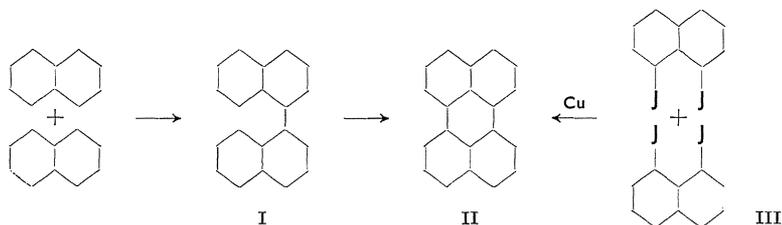
Perylen II wurde von SCHOLL und WEITZENBÖCK³ aus 1.1'-Dinaphthyl I und aus Naphthalin beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in geringer Menge erhalten. Seine Konstitution bewiesen sie, indem

¹ VOLLMANN, BECKER, CORELL u. STRECK: A. **531**, 49 (1937). — SCHOLL, MEYER u. DONAT: B. **70**, 2180 (1937).

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 480882 (1936); C. **1938 II**, 1134; DRP. 695031 (1936); C. **1941 I**, 582.

³ SCHOLL u. WEITZENBÖCK: Mh. Chem. **43**, 2202 (1910).

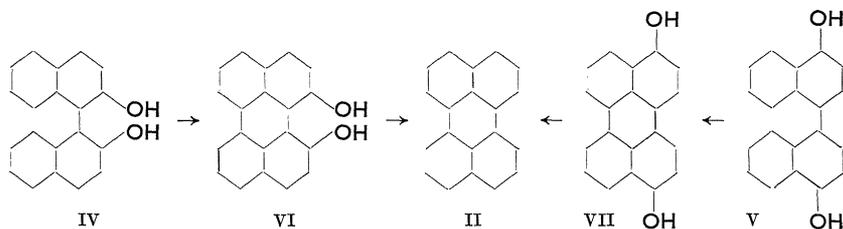
sie Perylen II aus 1.8-Dijodnaphthalin III nach der ULLMANN'schen Methode mit Kupferpulver darstellten. Auch aus 1-Bromnaphthalin und Aluminiumchlorid wird es in etwa 4proz. Ausbeute erhalten¹.



Ungefähr gleichzeitig mit SCHOLL und WEITZENBÖCK¹ hatte auch A. HOMER² Perylen aus Naphthalin und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan erhalten, es aber nicht als solches erkannt, sondern für *1.2, 7.8-Dibenzanthracen* gehalten. Die HOMER'schen Angaben wurden erst durch J. W. COOK³ richtiggestellt.

Die erste praktisch brauchbare Methode zur Darstellung von Perylen wurde von HANSGIRG und ZINKE⁴ angegeben. Sie besteht im Erhitzen des leichterhältlichen *2.2'-Dioxy-1.1'-dinaphthyls* IV mit Phosphor-pentachlorid und sirupöser phosphoriger Säure bei 400–500°, wobei das Perylen abdestilliert. Bei einem ähnlichen Verfahren wird Phosphor-oxychlorid und Zinkstaub verwendet⁵.

Der Ringschluß bei 1.1'-Dinaphthyl mit Aluminiumchlorid läßt sich auch auf einige seiner Derivate anwenden. So ergeben *2.2'-Dioxy-1.1'-dinaphthyl* IV und *4.4'-Dioxy-1.1'-dinaphthyl* V beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid *1.12-Dioxy-perylen* VI⁶ bzw. *3.10-Dioxy-perylen* VII⁷, die beide bei der Zinkstaubdestillation *Perylen* liefern.



¹ WEITZENBÖCK u. SEER: B. **46**, 1994 (1913).

² HOMER, A.: Soc. **97**, 1148 (1910).

³ COOK, J. W.: Soc. **1931**, 488.

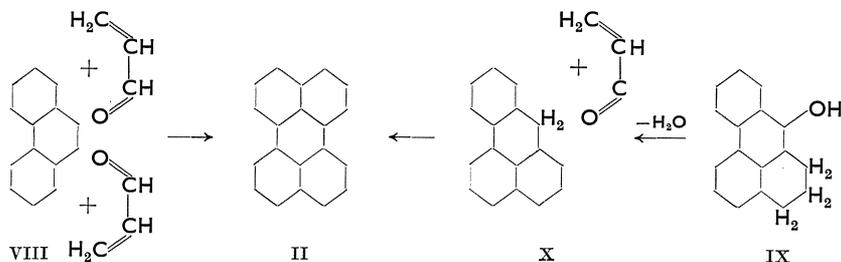
⁴ HANSGIRG u. ZINKE: Mh. Chem. **40**, 403 (1919). — HANSGIRG: DRP. 386040 (1918).

⁵ Compagnie Nationale de Matière Colorantes et de Produits Chimiques: F. P. 571739 (1922); 571738 (1922); 28528 (1923); E. P. 208721 u. 208722 (1923); C. **1926 I**, 498. — Vgl. CH. MARSCHALK: Bl. (4) **43**, 1388 (1928).

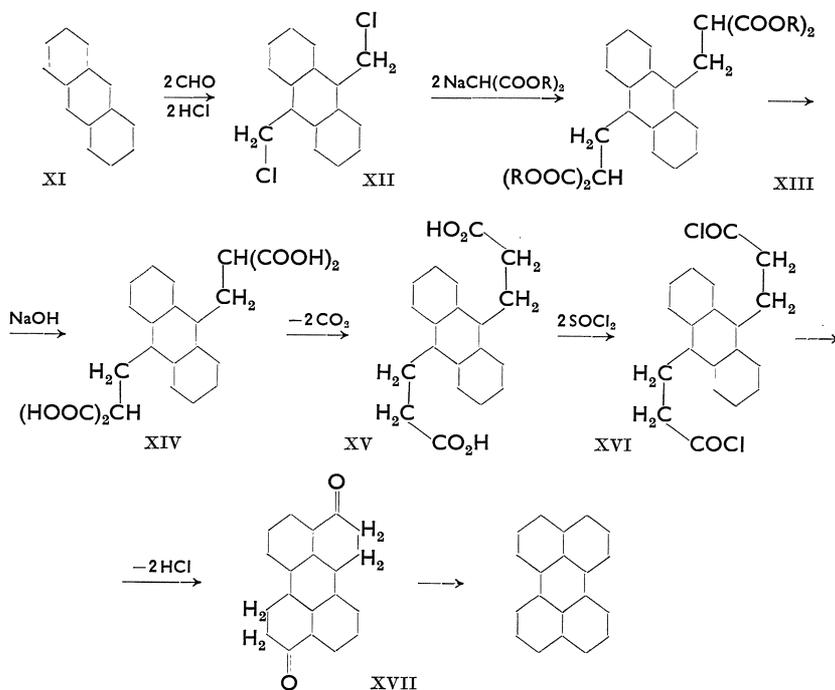
⁶ ZINKE u. DENGK: Mh. Chem. **43**, 125 (1922). — PEREIRA: DRP. 390619; 391825 (1921); 394437 (1922). — ZINKE u. VON SCHLIESZL: Mh. Chem. **67**, 196 (1936).

⁷ ZINKE u. SCHÖPFER: Mh. Chem. **44**, 365 (1923). — ZINKE, STIMLER u. REUSS: Mh. Chem. **64**, 415 (1934).

Eine wertvolle neue Perylensynthese ist von V. WEINMAYR¹ ausgearbeitet worden. Phenanthren reagiert dabei zweimal mit Acrolein in wasserfreier Flußsäure (VIII \rightarrow II). Das Rohprodukt besteht zum großen Teil aus Hydro-perylenen, die durch Zinkstaubdestillation, Schmelzen mit Schwefel oder Destillieren mit Quecksilberdampf dehydriert werden können.



Auch 1,10-Trimethylen-9-oxypheanthren IX, das sich leicht aus Benzanthron darstellen läßt², ist nach dieser Methode mit Acrolein und Flußsäure zum Perylen kondensiert worden³. Allerdings wird man in



¹ WEINMAYR, V.: Amer. P. 2145905 (1937), übertragen an E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.; C. 1939 II, 230. — Vgl. Am. Soc. 61, 949 (1939).

² CLAR, E., u. FR. FURNARI: B. 65, 1420 (1932).

³ WEINMAYR, V.: A. P. 2145905 (1937); C. 1939 II, 230. — Am. Soc. 61, 949 (1939).

diesem Falle eine vorherige Wasserabspaltung und Bildung von *Benzanthren* X in Erwägung ziehen müssen¹.

Von mehr theoretischer Bedeutung ist die neue Synthese des Perylens von I. J. POSTOWSKI und N. P. BEDNJAGINA², die insofern ein besonderes Interesse beanspruchen darf, als hier erstmalig Perylen vom Anthracen aus aufgebaut worden ist. Anthracen XI reagiert leicht mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff unter Bildung von XII, dessen Chloratome mit Natrium-malonsäure-ester umgesetzt werden zu XIII, Verseifung zu XIV, Decarboxylierung zu XV, Darstellung des Säurechlorides XVI und dessen Kondensation mit Aluminiumchlorid führen

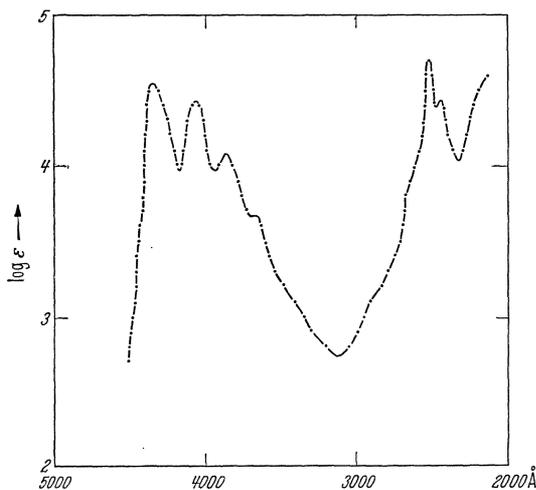


Abb. 50. Absorptionsspektrum des Perylens in Alkohol nach E. CLAR: B. 65, 848 (1932). Lage der Banden in Å: 4340, 4060, 3870, 3680; 2520, 2460.

schließlich zum *Tetrahydroperylenchinon* XVII, das bei der Zinkstaubdestillation Perylen liefert.

Im *Steinkohlenteerpech* wurde Perylen von COOK, HEWETT und HIEGER aufgefunden³.

Über andere Synthesen des Perylen-Ringsystems wird weiter unten bei den betreffenden Derivaten berichtet werden.

Eigenschaften. Perylen kristallisiert in goldgelben Blättchen. Sein Schmelzpunkt wurde lange Zeit mit 264—265° angegeben, bis G. T. MORGAN und J. G. MITCHELL⁴ zeigten, daß über das Pikrat gereinigtes

Perylen bei 273—274° schmilzt. In organischen Lösungsmitteln ist es mäßig gut löslich. Die Lösungen zeigen eine intensiv blaue Fluorescenz. Der Umstand, daß der Schmelzpunkt des Perylens fast immer zu tief gefunden wird, dürfte damit zusammenhängen, daß es in Lösung im Licht langsam Sauerstoff aufnimmt⁵. Diese *Photooxydation* bringt es offenbar mit sich, daß die Krystalle statt rein goldgelb häufig bronzefarben aussehen³. Das *Absorptionsspektrum* des Perylens s. Abb. 50.

Perylen bildet sowohl ein *Monopikrat* als auch ein *Dipikrat*⁶. Mit *Styphninsäure* vereinigt es sich im Verhältnis 1:1⁷, ebenso mit *Trinitrobenzol*⁸. Molekülverbindungen mit *Metallchloriden* wurden ebenfalls von

¹ CLAR, E., u. FR. FURNARI: B. 65, 1420 (1932).

² POSTOWSKI, I. J., u. N. P. BEDNJAGINA: Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. 7, (69) 2919 (1937); C. 1938 II, 3920.

³ COOK, HEWETT u. HIEGER: Soc. 1933, 396.

⁴ MORGAN, G. T., u. J. G. MITCHELL: Soc. 1934, 536.

⁵ CLAR, E.: Privatmitteilung. ⁶ BRASS u. TENGLER: B. 64, 1650 (1931).

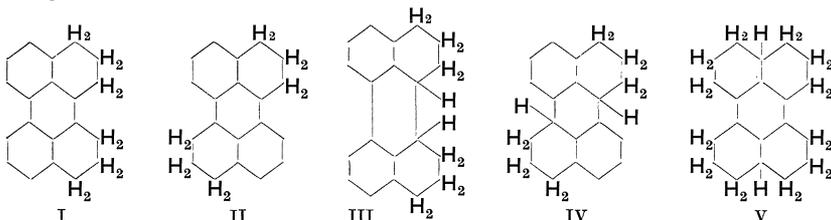
⁷ BRASS u. FANTA: B. 69, 1 (1936).

⁸ HERTEL u. BERGK: Ph. Ch. 33, 324 (1936).

BRASS und TENGLER¹ dargestellt. Perylen verbindet sich mit *Antimonpentachlorid* im Verhältnis 2:1, mit *Zinntetrachlorid* 1:2 und *Ferrichlorid* 1:1.

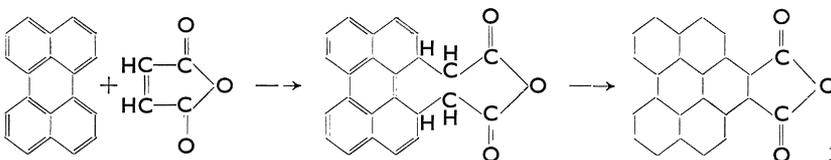
In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Perylen tiefgrün, diese Färbung schlägt aber nach einigen Sekunden in Rotviolett um, womit eine Oxydation zu *Perylen-3.10-chinon* verbunden ist².

Hydrierung des Perylens. Perylen gibt mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei 200° ein *Hexahydro-perylen*³, das auch mit Wasserstoff und Palladiumkohle⁴ oder mit Natrium in Amylalkohol gewonnen werden kann⁵. Von verschiedenen Möglichkeiten scheinen die Formulierungen I oder II am wahrscheinlichsten.



Die beiden letzten Hydrierungsmethoden ergeben ferner ein *Oktahydro-perylen*, dem Formel III oder IV zukommen kann. Die weitere Hydrierung führt schließlich zum *Tetradekahydro-perylen* der wahrscheinlichsten Formel V. Durch Hydrierung von Perylen in Dekalin mit Palladiumkohle unter Druck entstehen zwei isomere *Tetradekahydroperylene*⁶.

Substitutionsreaktion. Ähnlich wie beim Pyren sind es auch beim Perylen fast nur zwei Stellungen, wo die Di-Substitution eintritt. Es sind dies die *Stellungen 3.9-* und *3.10-*. Die einzige Ausnahme bildet die von E. CLAR⁷ entdeckte Reaktion des Perylens mit Maleinsäureanhydrid in siedendem Nitrobenzol, die in der *1.12-Stellung* erfolgt und daher als eine Diensynthese mit nachfolgender Dehydrierung zum *1.12-Benzperylen-dicarbonsäure-anhydrid* I formuliert werden kann.



Perylen wird sehr leicht chloriert. Um zu *Dichlor-perylenen* zu gelangen, sind daher besondere Arbeitsweisen notwendig. ZINKE, PONGRATZ

¹ BRASS u. TENGLER: B. **64**, 1650 (1931).

² ZINKE, A.: Mh. Chem. **61**, 1 (1932).

³ ZINKE u. UNTERKREUTER: Mh. Chem. **40**, 405 (1919).

⁴ ZINKE u. SCHNIEDERSCHITSCH: Mh. Chem. **51**, 280 (1929).

⁵ ZINKE u. BENNDORF: Mh. Chem. **59**, 241 (1932); **64**, 87 (1934).

⁶ UCHIDA u. TAKATA: J. Soc. chem. Ind., Japan (Suppl.) **36**, 222 B (1933).

⁷ CLAR, E.: B. **65**, 846 (1932); Auf diese Reaktion ist von der I. G. Farbenindustrie A.-G. das DRP. 651 677 (1934); C. **1938 I**, 2447 genommen worden, nach dem auch andere Oxydationsmittel wie Nitrobenzol, z. B. Luft, Stickoxyde, Bleioxyd oder Kupferoxyd verwendet werden.

und FUNKE¹ erhielten 3.9- und 3.10-Dichlor-*perylene* nebeneinander durch Einwirkung von Perhydrol und Salzsäure auf Perylen in Nitrobenzol. Ihre Konstitution ergibt sich aus der Tatsache, daß sie beim Erhitzen mit Schwefelsäure *Perylen-3.9-chinon* bzw. *Perylen-3.10-chinon* geben². Die beiden *Dichlor-perylene* entstehen auch aus Perylen in Nitrobenzol mit Natriumbichromat, Eisessig und Chlorwasserstoff³, ferner auch mit Sulfurylchlorid in Benzol⁴. Bei weiterer Chlorierung bilden sich 3.4.9.10-Tetrachlor-*perylene* und ein Hexachlor-*perylene*^{1,3}. Ersteres entsteht schon beim Erwärmen von Perylen in Nitrobenzol mit Aluminiumchlorid, während die Einwirkung von Phosphorpentachlorid sogar Hexachlor-*perylene* ergibt. Auch ein Pentachlor-*perylene* ist beschrieben worden⁵. Bei tiefer Temperatur entstehen aus 3.9-Dichlor-*perylene* und aus Perylen in Tetrachlorkohlenstoff mit Chlor farblose Produkte der Zusammensetzung C₂₀H₉Cl₇ bzw. C₂₀H₁₁Cl₉⁶, die zum Teil addiertes Chlor enthalten.

In Benzol gelöstes Perylen gibt mit Brom eine tief braunschwarze „Vorverbindung“, von der Zusammensetzung C₂₀H₁₂Br₃. Dieses *Tribromid* ist im festen Zustand verhältnismäßig beständig, zersetzt sich aber leicht beim Erwärmen in polaren Lösungsmitteln und gibt an Thiosulfatlösung elementares Brom ab unter Bildung von bromierten Perylenen⁷. Vorsichtige Bromierung von Perylen in Schwefelsäure liefert 3.8- und 3.10-Dibrom-*perylene*, die durch Krystallisation getrennt werden können und deren Konstitution, wie bei den entsprechenden Chlorderivaten, durch Überführung in Perylenchinone bewiesen wurde⁸. 3.9-Dibrom-*perylene* ist ferner durch Erwärmen von Perylen in Nitrobenzol mit Aluminiumbromid oder aus Perylen in Nitrobenzol mit Natriumbromid, Eisessig und Perhydrol gewonnen worden³. Die weitere Bromierung von 3.9-Dibrom- oder 3.10-Dibrom-*perylene* in Benzol mit Brom und Jod liefert zwei bzw. ein *Tetrabrom-perylene*⁴.

Perylen in Benzol bildet mit Jod ein *Perylen-trijodid*, das an Thiosulfatlösung alle drei Atome Jod abgibt⁷.

Die Halogenatome in 3.9-Dichlor- oder 3.9-Dibrom-*perylene* können mit CuCN in siedendem Chinolin oder beim Verschmelzen mit CuCN gegen CN-Gruppen ausgetauscht werden. Aus dem *Perylen-3.9-dinitril* ist die *Perylen-3.9-dicarbonssäure* durch Verseifung erhältlich¹⁰.

Perylen-3.10-dinitril läßt sich aus 4.4'-Dicyan-1.1'-dinaphthyl mit

¹ ZINKE, PONGRATZ u. FUNKE: B. **58**, 330 (1925).

² ZINKE, SPRINGER u. SCHMID: B. **58**, 2386 (1925). — ZINKE u. HIRSCH: Mh. Chem. **52**, 13 (1929).

³ ZINKE, FUNKE u. LORBER: B. **60**, 577 (1927).

⁴ PONGRATZ u. EICHLER: B. **69**, 1292 (1936).

⁵ FELICE BENSA: Ö. P. 104133 (1924); C. **1926 II**, 3007.

⁶ ZINKE, FUNKE u. IPAVIC: Mh. Chem. **48**, 741 (1927).

⁷ BRASS, K., u. E. CLAR: B. **65**, 1660 (1932); **69**, 1977 (1936); **72**, 604 (1939). — Vgl. ZINKE u. PONGRATZ: B. **69**, 1591 (1939); **70**, 214 (1937). Letztere fassen diese Verbindungen als C₂₀H₁₂Br₄ bzw. C₂₀H₁₂J₄ auf.

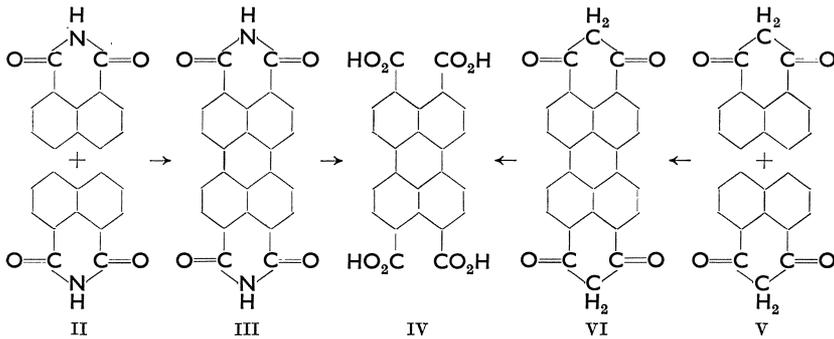
⁸ ZINKE, LINNEN u. WOLFFBAUER: B. **58**, 323 (1925).

⁹ ZINKE, NOCULAK, SKRABAL u. TROGER: B. **73**, 1187 (1940).

¹⁰ PONGRATZ: Mh. Chem. **48**, 585 (1927); **48**, 639 (1927).

Aluminiumchlorid darstellen. Die Verseifung liefert *Perylen-3.10-dicarbonbonsäure*¹.

Naphthalsäure-imid II gibt bei der Kalischmelze einen Küpenfarbstoff III, aus dem mit Schwefelsäure bei 200° *Perylen-3.4.9.10-tetracarbonbonsäure* IV erhältlich ist². Sie entsteht auch, wenn das Kondensationsprodukt VI aus der Kalischmelze vom *peri-Naphthindandion* V oxydiert wird³. Die Tetracarbonbonsäure kann durch Erhitzen in neutraler oder alkalischer Lösung teilweise oder ganz bis zum Perylen decarboxyliert werden, so daß die Darstellung der Tetracarbonbonsäure auch eine Phase einer neuen Synthese des Perylens ist⁴.



Perylenketone lassen sich durch *FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion* zwischen Perylen und Säurechloriden gewinnen, wobei meist Gemische von 3.9- und 3.10-Derivaten entstehen. Es wurden so dargestellt: *3.9-Diacetyl-perylen*⁵, *3.9-* und *3.10-Dibenzoyl-perylen*⁶, außerdem bilden sich noch ein *3.4-Dibenzoylperylen*⁷ und bei energischerer Reaktion auch ein *Tribenzoylperylen*⁸, ferner mit *o*-Toluylsäure-chlorid *3.9-Di-o-toluyl-perylen*⁵, mit *p*-Chlorbenzoylchlorid *3.9-Di-p-chlorbenzoyl-perylen*⁵, mit *o*-Chlorbenzoylchlorid *3.9-Di-o-chlorbenzoyl-perylen*⁹. Auch 3.9-Dichlor- oder Dibromperylen können mit Säurechloriden zur Reaktion gebracht werden¹⁰. Ferner werden Perylenketone auch aus Perylen-3.9-dicarbonbonsäure-chlorid und aromatischen Kohlenwasserstoffen erhalten¹¹.

Perylen reagiert mit Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid unter Bildung einer *Mono-* und *Di-ketonsäure*. Letztere läßt sich weiter zu

¹ WEITZENBÖCK u. SEER: B. **46**, 1994 (1913).

² KALLE: DRP. 394794 (1921).

³ KALLE: DRP. 408513 (1922).

⁴ I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 635 599 (1927); C. **1929 I**, 2472.

⁵ PONGRATZ, A.: Mh. Chem. **48**, 585 (1927).

⁶ ZINKE, LINNEN u. WOLFFBAUER: B. **58**, 323 (1925).

⁷ ZINKE u. BENNDORF: Mh. Chem. **56**, 153 (1930).

⁸ ZINKE u. GESELL: Mh. Chem. **67**, 187 (1936).

⁹ SCHARWIN, W. W., u. L. S. SSOBOROWSKI: J. russ. physik.-chem. Ges. **61**, 789 (1929); C. **1931 II**, 236.

¹⁰ ZINKE, FUNKE u. PONGRATZ: B. **58**, 799 (1925). — ZINKE u. FUNKE: B. **58**, 2222 (1925). — PONGRATZ: Mh. Chem. **48**, 585 (1927).

¹¹ PONGRATZ, A.: Mh. Chem. **56**, 163 (1927).

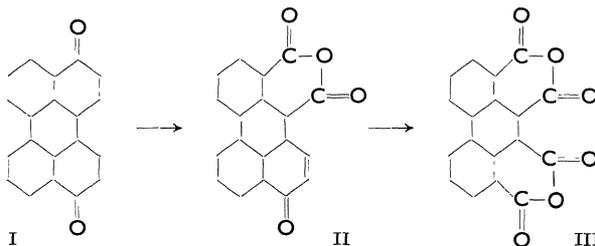
2.3, 8.9-Diphthaloyl-perylen kondensieren^{1,2}. Mit Succinylchlorid ist eine Monoketonsäure erhalten worden².

Beim Nitrieren des Perylens bilden sich je nach den Reaktionsbedingungen 3.10-Dinitro-perylen³ oder Trinitro-perylen und 3.4.9.10-Tetranitroperylen¹¹. Die Konstitution des letzteren ergibt sich aus seiner Überführbarkeit in Perylen-3.4.9.10-dichinon⁴.

Bei niedrigerer Temperatur entstehen aus Perylen und Schwefelsäure Perylen-disulfonsäuren⁵. Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Perylens wird die Reaktion am besten in Eisessig mit Schwefelsäure ausgeführt. Man erhält so Perylen-3.9-disulfonsäure und Perylen-3.10-disulfonsäure nebeneinander⁶.

Perylenchinone und Abbau des Perylens. Von allen Perylenchinonen läßt sich am leichtesten das Perylen-3.10-chinon I gewinnen. Es entsteht bei der Oxydation des Perylens mit wäßriger Chromsäure⁷. Es ist gelb, schmilzt über 350°, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure blutrot und gibt mit alkalischem Hydrosulfit eine rote Küpe.

Bei weiterer Oxydation mit Chromsäure oder mit Mangandioxyd und Schwefelsäure liefert Perylen-3.10-chinon I 1.9-Benzanthron-(2)-5.10-dicarbonensäure-anhydrid II⁸, das mit Salpetersäure in Eisessig über eine Mononitroverbindung zu Phenanthren-1.8.9.10-tetracarbonensäure-dianhydrid III abgebaut wird⁹.



Perylen-3.9-chinon V läßt sich durch Erhitzen von 3.9-Dichlor- oder 3.9-Dibrom-perylen IV mit Schwefelsäure darstellen¹⁰. Da Perylen-3.9-chinon dabei auch zu Perylen-3.4.9.10-dichinon weiteroxydiert werden kann, ist eine vorsichtige Arbeitsweise notwendig¹¹.

¹ ZINKE, GORBACH u. SCHIMKA: Mh. Chem. **48**, 593 (1927). — I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 642 650 (1934); C. **1937 I**, 5057.

² ZINKE, TROGER u. ZIEGLER: B. **73**, 1042 (1940).

³ ZINKE, FUNKE u. LORBER: B. **60**, 577 (1927). — Vgl. FUNKE, KIRCHMAYR u. WOLF: Mh. Chem. **51**, 221 (1929). — FUNKE u. WOLF: Mh. Chem. **52**, 1 (1929).

⁴ ZINKE u. UNTERKREUTER: Mh. Chem. **40**, 405 (1919). — ZINKE, HIRSCH u. BROZEK: Mh. Chem. **51**, 205 (1929).

⁵ KALLE & Co.: DRP. 432 178 (1923).

⁶ MARSCHALK, CH.: Bl. (4) **41**, 74 (1927).

⁷ ZINKE u. UNTERKREUTER: Mh. Chem. **40**, 405 (1919). — ZINKE u. SCHÖPFER: Mh. Chem. **44**, 365 (1923).

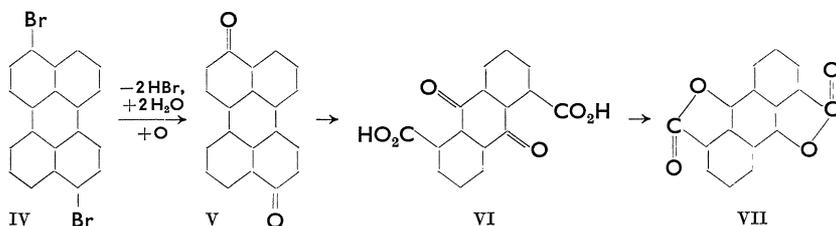
⁸ ZINKE u. WENGER: Mh. Chem. **56**, 143 (1930).

⁹ ZINKE: Mh. Chem. **57**, 405 (1931).

¹⁰ ZINKE, SPRINGER u. SCHMID: B. **58**, 2386 (1925).

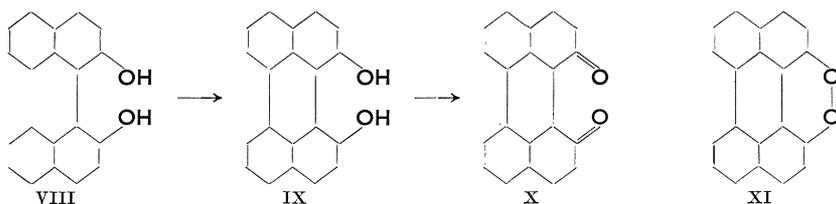
¹¹ ZINKE u. HIRSCH: Mh. Chem. **52**, 13 (1929).

Perylen-3.9-chinon V kristallisiert aus Nitrobenzol in violetten Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure rot lösen und mit alkalischem Hydrosulfit eine rote Küpe geben, aus der Baumwolle lila bis violett angefärbt wird.



Die Oxydation des Chinons V mit Braunstein und Schwefelsäure liefert *Anthraquinon-1.5-dicarbonsäure* VI, welche neben *Perylen-3.10-chinon* und seinen Abbauprodukten auch aus Perylen direkt erhalten werden kann. Mit Schwefelsäure und Kupferpulver gibt die Dicarbonsäure VI das auch auf anderem Wege erhaltene *Dilacton* VII¹.

Perylen-1.12-chinon X kann durch Oxydation des durch Kondensation von 2.2'-Dioxy-1.1'-dinaphthyl VIII mit Aluminiumchlorid erhältlichen *1.12-Dioxyperylens* IX in alkalischer Lösung mit Luft erhalten werden. Es ist braunrot, schmilzt bei 287° und löst sich braun in konzentrierter Schwefelsäure².



Das Chinon X ist isomer mit *Perylen-1.12-peroxyd* XI, das aus 1.12-Dioxy-perylen IX durch Verschmelzen mit Chlorzink entstehen soll³. Es ist im Gegensatz zum Chinon X weder mit Jodwasserstoff noch mit Hydrosulfit reduzierbar, schmilzt nicht bis 340°, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure rotstichig gelb mit grüner Fluorescenz. Es ist sublimierbar und kristallisiert aus Toluol in braunen oder orange-gelben Nadeln.

Perylen-3.4.9.10-dichinon XII wird nach ZINKE, HIRSCH und BROZEK⁴ durch Erhitzen von 3.9-Dichlor-4.10-dinitro-perylen XI oder 3.4.9.10-Tetranitro-, 3.4.9.10-Tetrachlor- oder 3.10-Dinitro-perylen mit Schwefelsäure gewonnen.

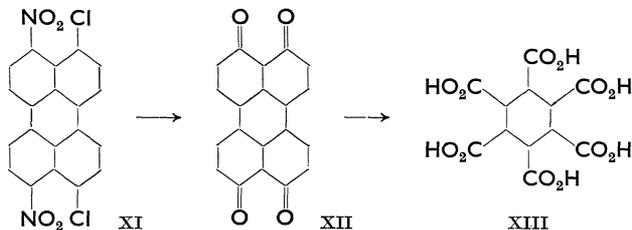
¹ ZINKE u. WENGER: Mh. Chem. **55**, 52 (1930).

² ZINKE u. DENGK: Mh. Chem. **43**, 125 (1922). — ZINKE u. HASELMAYER: Mh. Chem. **45**, 231 (1921).

³ ZINKE u. VON SCHLESZL: Mh. Chem. **67**, 196 (1936).

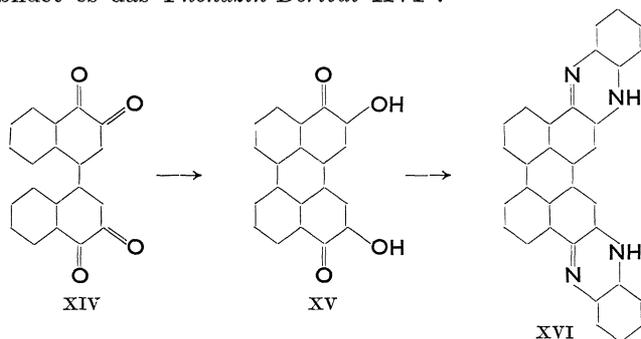
⁴ ZINKE, HIRSCH u. BROZEK: Mh. Chem. **51**, 205 (1929). — ZINKE u. HIRSCH: Mh. Chem. **52**, 13 (1929).

Es kristallisiert aus Nitrobenzol in granatroten Nadeln, die mit alkalischem Hydrosulfit eine dunkelrote Küpe geben. Halogenierte Perylen-3.4.9.10-dichinone können aus hochhalogenierten Perylenen beim Erwärmen mit Oleum erhalten werden¹.



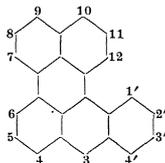
Perylen-3.4.9.10-dichinon XII wird beim Erhitzen mit Salpetersäure unter Druck zur *Mellitsäure* XIII abgebaut².

Als ein inneres *Chinhydron* des unbekanntes *Perylen-2.3,10.11-dichinons* kann das *Dioxy-perylen-chinon* XV aufgefaßt werden, das aus 1.1'-Dinaphthyl-3.4, 3'.4'-dichinon XIV mit Aluminiumchlorid dargestellt werden kann³. Es läßt sich nicht zum Dichinon oxydieren, sondern wird wie das 3.10-Chinon dabei abgebaut. Mit *o*-Phenylendiamin bildet es das *Phenazin-Derivat* XVI⁴.



Biochemisches Verhalten. Perylen wirkt *nicht krebslegend*⁵.

2.) 1.2-Benzperylen.



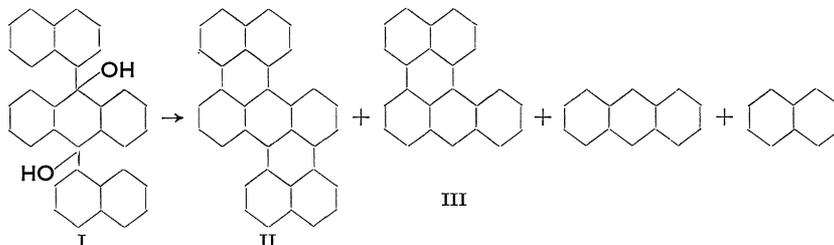
¹ ZINKE, FUNKE u. IPAVIC: Mh. Chem. **48**, 741 (1927).

² ZINKE: Mh. Chem. **57**, 405 (1931). ³ Bad. DRP. 412120 (1922).

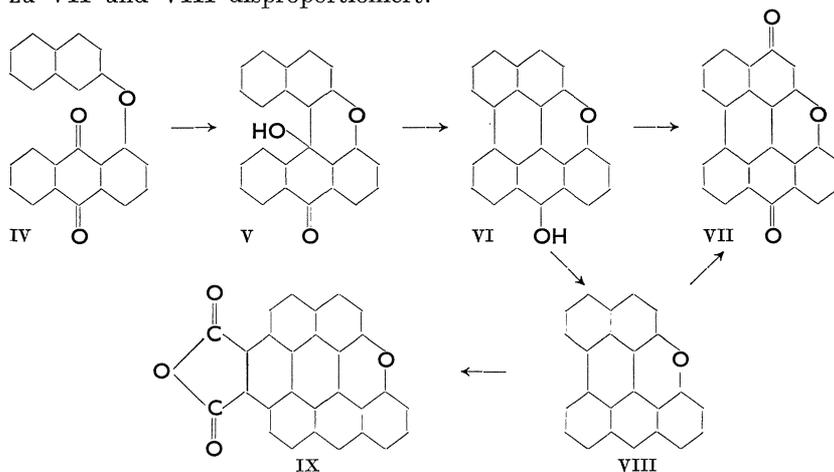
⁴ ZINKE, STIMLER u. REUSS: Mh. Chem. **64**, 415 (1934).

⁵ COOK, HIEGER, KENNAWAY u. MAYNEORD: Proc. Roy. Soc. London (B) **111**, 455 (1932). — RONDONI: Z. Krebsforsch. **47**, 59 (1937).

1.2-Benzperylene III wird bei der Darstellung von 1.9, 5.10-Di-(perinaphthylen)-anthracen II aus 9.10-Di-(α -naphthyl)-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen I neben Anthracen und Naphthalin als Nebenprodukt erhalten. Es ist ein orangeroter Körper, der im Vakuum flüchtig ist, aber wegen seiner großen Löslichkeit noch nicht rein kristallisiert erhalten werden konnte. In Benzol gelöst zeigt es *Absorptionsbanden* bei 5180, 4850, 4690 und 4310 Å¹.



Leichter als der Kohlenwasserstoff ist sein *Oxydo-Derivat* VIII zugänglich. Es entsteht neben dem Chinon VII beim Verschmelzen von 1-(β -Naphthoxy)-anthrachinon IV mit Aluminiumchlorid-Natriumchlorid². Dabei bildet sich zunächst das schon auch mit Schwefelsäure früher erhaltene *Benzocöroxonol* V³, das durch einen zweiten Ringschluß in VI übergeht, welches offenbar unbeständig ist und sich leicht zu VII und VIII disproportioniert.



12.1'-Oxydo-1.2-benzperylene VIII ist sublimierbar und kristallisiert aus Xylol in violettblauen, kupferglänzenden Blättchen, die bei 280 bis 281° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure orange-

¹ CLAR, E.: Privatmitteilung u. E. CLAR u. A. GUZZI: B. **65**, 1521 (1932).

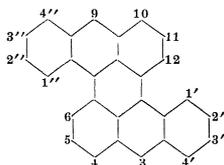
² CLAR, E.: B. **73**, 351 (1940); A. P. 2179920 (1938).

³ LAUBE: B. **39**, 2245 (1906). — DECKER: A. **348**, 233 (1913). — BAYER: DRP. 56 882 (1906).

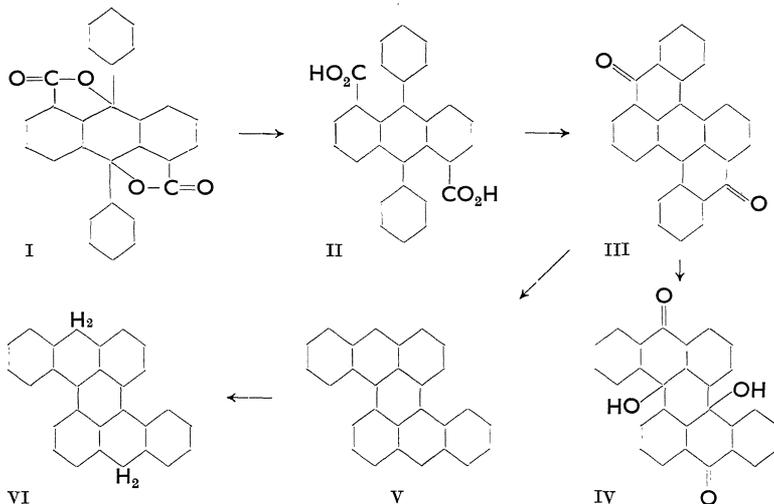
gelb mit gelber Fluoreszenz lösen. Die große Reaktionsfähigkeit des Perylens ist bei VIII noch erhöht worden, denn seine rote Lösung wird im Licht durch Luft schnell oxydiert, wobei als Hauptprodukt das *Chinon* VII entsteht. In siedendem Nitrobenzol und sogar schon in Xylol reagiert es wie Perylen nur viel schneller mit Maleinsäure-anhydrid, wobei sich IX bildet.

12.1'-Oxydo-1.2-benzperylen-3.10-chinon VII entsteht durch Oxydation von VIII und bildet sich als alleiniges Kondensationsprodukt bei der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze, wenn trockener Sauerstoff eingerührt wird. Es krystallisiert aus Nitrobenzol in braunen, sublimierbaren Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure violettrot mit roter Fluoreszenz lösen und mit alkalischem Hydrosulfid eine grüne Küpe geben, aus der Baumwolle braun gefärbt wird.

3.) 1.2, 7.8-Dibenzperylen.



Das 3.9-*Chinon* dieses Kohlenwasserstoffes wurde von SCHOLL, MEYER und WINKLER¹ von der Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure ausgehend dargestellt. Deren Säurechlorid reagiert mit Benzol und Alu-



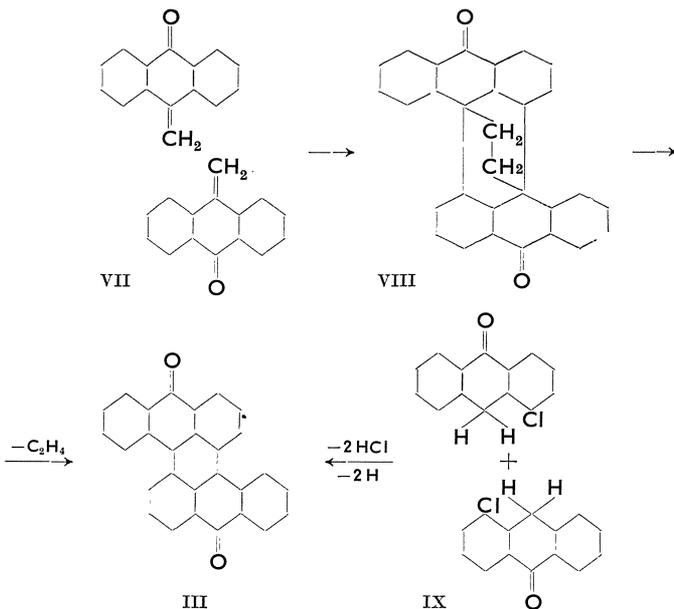
miniumchlorid in der *pseudo*-Form und liefert 9.10-Diphenyl-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen-1.5-dicarbonsäure-dilacton I. Mit Jodwasserstoff und Phosphor in Eisessig läßt es sich zur 9.10-Diphenyl-

¹ SCHOLL, MEYER u. WINKLER: A. **494**, 201 (1932).

anthracen-1.5-dicarbonsäure II reduzieren, die beim Ringschluß mit Schwefelsäure *1, 2, 7, 8-Dibenz-perylen-3.9-chinon* (*hetero-Coerdianthron*) III liefert.

Das *Chinon* III, dessen Lösungen im Licht leicht durch *Photooxydation* entfärbt werden, läßt sich mit Chromsäure zu IV oxydieren. Mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei 200° entsteht aus III ein *Hydro-dibenzperylen*, das bei der Dehydrierung mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff gibt, für den SCHOLL, MEYER und WINKLER l. c. die Formel eines *1, 2, 7, 8-Dibenz-perylen*s V annehmen.

Eigenschaften. Dieser in dunkelgelben Nadeln krystallisierende, in konzentrierter Schwefelsäure violettrot lösliche Kohlenwasserstoff dürfte seiner Farbe nach wohl eher *3, 9-Dihydro-1, 2, 7, 8-dibenz-perylen* VI sein, denn bei der *Zinkstaubschmelze* des Chinons III wird ein leichtlöslicher, im Vakuum flüchtiger Kohlenwasserstoff von violetter Farbe erhalten, der noch nicht in ganz reiner Form erhalten werden konnte¹. Auch die ähnlichen Beobachtungen bei der *Zinkstaubschmelze* des *1, 2, 11, 12-Dibenzperylen-3, 10-chinons* (*Helianthrons*), s. S. 235, sprechen dafür, daß der dunkelgelbe Kohlenwasserstoff ein Dihydro-Derivat ist. Im allgemeinen ist festzustellen, daß eine maximale Farbvertiefung und Erhöhung der Reaktivität beim Perylen dann eintritt, wenn die *Anellierung* in der *linearen Fortsetzung* der beiden Naphthalin-komplexe des Perylens erfolgt.



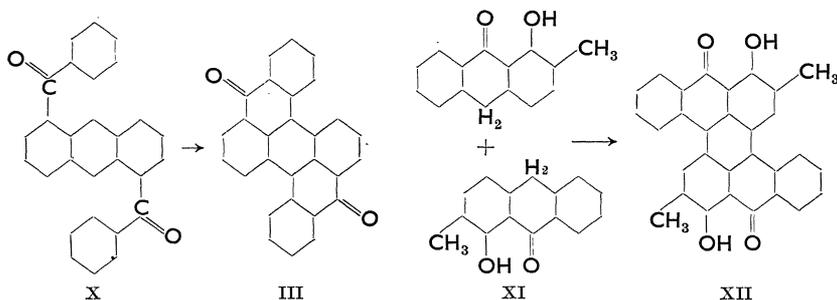
1, 2, 7, 8-Dibenz-perylen-3.9-chinon III (*hetero-Coerdianthron*) kry- stallisiert aus Essigsäure-anhydrid in violetten, bronzeglänzenden Nadeln,

¹ CLAR, E.: Privatmitteilung.

die sich in konzentrierter Schwefelsäure grün lösen und mit alkalischem Hydrosulfit eine grüne Küpe geben, aus der Baumwolle lichtunecht violett gefärbt wird. In organischen Lösungsmitteln löst es sich rotviolett mit stark roter Fluoreszenz.

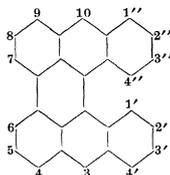
Eine andere einfachere Synthese des 1,2,7,8-Dibenz-perylen-3,9-chinons III besteht im Verschmelzen von Methylen-anthron VII mit Aluminiumchlorid. Dabei bildet sich zunächst das endocyclische Ring-system VIII, das beim Erhitzen für sich oder mit Aluminiumchlorid Äthylen abspaltet und in Dibenzperylen-chinon III übergeht¹.

Durch Einwirkung von Anthracen-1,5-dicarbonsäurechlorid auf Benzol und Aluminiumchlorid entsteht 1,5-Dibenzoyl-anthracen X. Beim Verschmelzen mit Aluminiumchlorid und Braunstein wird es zu III kondensiert². Das Chinon III bildet sich auch beim Erhitzen von 4-Chloranthron IX³.



Vom 1,2,7,8-Dibenzperylen-3,9-chinon III sind auch einige *Oxydo-* und *Sulfido-Derivate* bekannt geworden⁴. *Oxy-Derivate* bilden sich bei der Oxydation mancher Oxy-anthrone mit Jod in Pyridin⁵, z. B. XI → XII.

4.) 1,2,11,12-Dibenz-perylen.



1,2,11,12-Dibenz-perylen-3,10-chinon II (Helianthron, *ms*-Benzodianthron) bildet sich leicht, wenn 1,1'-Dianthrachinonyl I, herstellbar aus 1-Chloranthrachinon mit Kupferpulver in Nitrobenzol nach ULLMANN, in konzentrierter Schwefelsäure mit Kupferpulver reduziert wird. Auch andere Reduktionsmittel, wie Zink und Eisessig, Stannochlorid

¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 566518 (1930); 571523, 568034, 577560; 580010; C. **1932** II, 1526, 3790. — C. **1933** II, 620.

² E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.: A. P. 1991687 (1933); C. 1935 II, 2454.

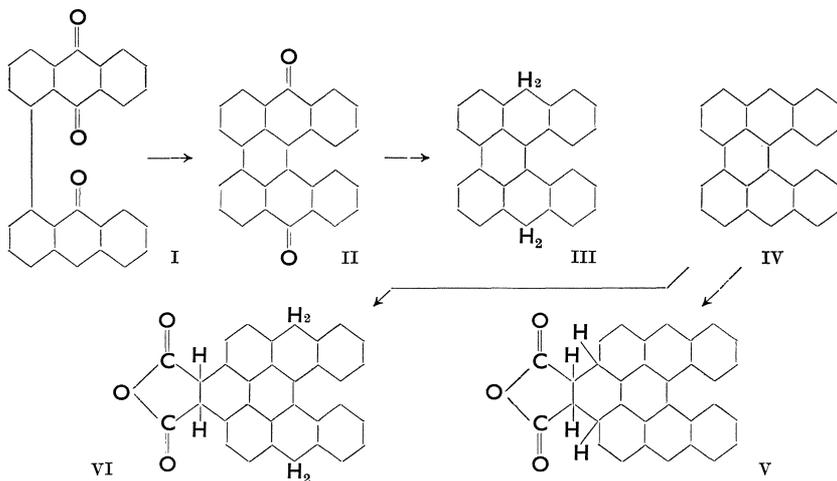
³ HEILBRON (PERKIN u. HADDOCK): Soc. **1933**, 1515.

⁴ SCHOLL, BÖTTGER u. WANKA: B. **67**, 599 (1934).

⁵ PERKIN u. HADDOCK: Soc. **1933**, 1512.

und alkoholische Salzsäure, Zink und geschmolzenes Chlorzink oder alkoholische Kalilauge, sind verwendet worden¹.

Auf diese Weise sind auch Homologe, *Carbonsäuren*², *Chlor*-³ und *Oxy-Derivate*⁴ von II dargestellt worden. Andere Bildungsweisen sind die des *5.8-Dioxy-1,2, 11.12-dibenzperylen-3.10-chinons* bei der Reduktion von 2-Oxyanthrachinon⁵ oder von anderen Oxy-Derivaten von II durch Oxydation von manchen Oxyanthronen⁶.



Durch Reduktion konnte der Grundkohlenwasserstoff des *Heli-anthrons* früher nicht erhalten werden, so daß man glaubte, dieser müßte sehr unbeständig sein⁷. Mit Hilfe der Zinkstaubschmelze kann jedoch leicht ein Gemisch von *1.2, 11.12-Dibenzperylen* IV und seinem *Dihydroderivat* III dargestellt werden, aus dem sich letzteres leicht rein erhalten läßt, wenn man das Gemisch in siedendem Xylol mit einer kleinen Menge Maleinsäureanhydrid versetzt. Das *Dibenzperylen* IV reagiert dann sofort unter Bildung von V oder VI, das durch Kochen mit verdünnter Natronlauge abgeschieden werden kann, während die *Dihydroverbindung* nicht in Reaktion tritt⁸.

3,10-Dihydro-1.2, 11.12-dibenzperylen III krystallisiert aus Xylol in schwachgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 269—270°, löst sich in kon-

¹ SCHOLL: DRP. 190799 (1906); 197933 (1906). — SCHOLL u. MANSFELD: B. **43**, 1734 (1910).

² ULLMANN u. W. MINAJEW: B. **55**, 689 (1912). — SCHOLL u. TÄNZER: A. **433**, 172 (1923).

³ ECKERT u. TOMASCHECK: Mh. Chem. **39**, 839 (1918).

⁴ SCHOLL u. SEER: B. **44**, 1091 (1911).

⁵ PERKIN u. BRADSHAW: Soc. **121**, 911 (1922). — PERKIN u. WHATTAM: Soc. **121**, 297 (1922). — PERKIN u. HALLER: Soc. **125**, 231 (1924).

⁶ PERKIN u. YODA: Soc. **127**, 1884 (1925). — ATTREE u. PERKIN: Soc. **1931**, 144. — PERKIN u. HADDOCK: Soc. **1933**, 1512.

⁷ SCHOLL u. J. MANSFELD: B. **43**, 1734 (1910). — POTSCHWAUSCHEG: B. **43**, 1746 (1910).

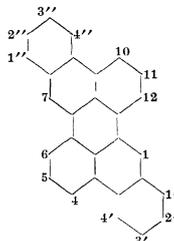
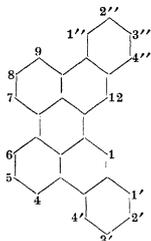
⁸ CLAR, E.: Privatmitteilung.

zentrierter Schwefelsäure langsam grün und zeigt in Lösung eine blaue Fluoreszenz. Bei energischer Dehydrierung bildet es *ms-Naphtho-dianthren* (s. S. 241).

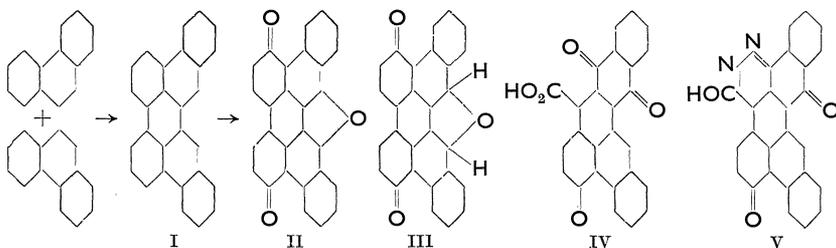
Eigenschaften. *1.2.11.12-Dibenzperylen* IV hat sich bisher noch nicht ganz frei von der Dihydroverbindung erhalten lassen, da es anscheinend mit dieser in jedem Verhältnis Mischkristalle bildet. Es kristallisiert in violettstichig roten Nadeln und zeigt in Benzol zwei *Absorptionsbanden* bei 5670 und 5230 Å. Seine *Additionsverbindung mit Maleinsäureanhydrid*, die vielleicht entsprechend dem Dihydroderivat III nach VI zu formulieren ist, zerfällt beim Erhitzen in die Komponenten¹.

1.2, 11.12-Dibenzperylen-3.10-chinon II (Helianthron) ist schwer löslich und bildet aus Nitrobenzol dunkelgelbe Kristalle, die sich in konzentrierter Schwefelsäure grün lösen und in feiner Verteilung mit alkalischem Hydrosulfit eine grüne Küpe geben, aus der Baumwolle gelb gefärbt wird.

5.) 2.3, 10.11-Dibenzperylen und 2.3, 8.9-Dibenzperylen.



2.3, 10.11-Dibenzperylen I kann man nach E. CLAR² leicht aus Phenanthren oder Phenanthren-dibromid und Aluminiumchlorid in Benzol gewinnen. Im ersteren Falle ist der Zusatz eines Oxydationsmittels wie Zinntetrachlorid oder Ferrichlorid vorteilhaft.



Eigenschaften. *2.3, 10.11-Dibenzperylen* I kristallisiert aus Xylol oder Nitrobenzol in langen, goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 343°. Es ist sublimierbar, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure violett-blau und zeigt in organischen Lösungsmitteln eine stark blaue Fluoreszenz. Sein *Absorptionsspektrum*, das zum Unterschied von den linear anellierten Perylenen sich von dem des Perylens nur wenig unterscheidet,

¹ CLAR, E.: Privatmitteilung.

² CLAR, E.: B. **65**, 846 (1932).

ist in Abb. 51 wiedergegeben. Mit *Pikrinsäure* bildet es ebenso wie mit *Styphninsäure* Molekülverbindungen im Verhältnis 1:2, mit *Antimonpentachlorid* und mit *Zinntetrachlorid* solche im Verhältnis 1:1¹.

Oxydation. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig bildet der Kohlenwasserstoff kein Chinon, sondern ein Produkt, das ein Atom Sauerstoff mehr als ein Chinon hat, aber kein Hydroxyl enthält und daher nach II oder III zu formulieren ist. Es krystallisiert aus Nitrobenzol in tief seidigbraunen Nadeln, die sich bei 360—365° zersetzen und sich in Nitrobenzol tief violettrot lösen. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine rotbraune Lösung und mit alkalischem Hydrosulfit eine orangerote Küpe, aus der Baumwolle violettstichig braun gefärbt wird.

Neben diesem Produkt bildet sich bei der Oxydation noch eine Säure, die mit Hydrazinhydrat das *Azin* V bildet und daher wahrscheinlich die Konstitution IV hat.

I. S. IOFFE² oxydierte 2-Oxyphenanthren I mit Eisenchlorid zu 2.2'-Dioxy-1.1'-diphenanthryl II, das bei der Zinkstaubdestillation

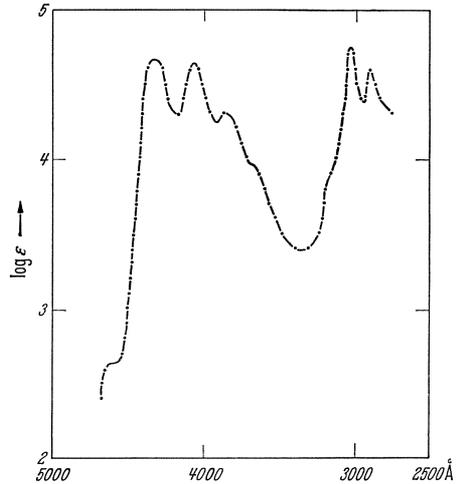
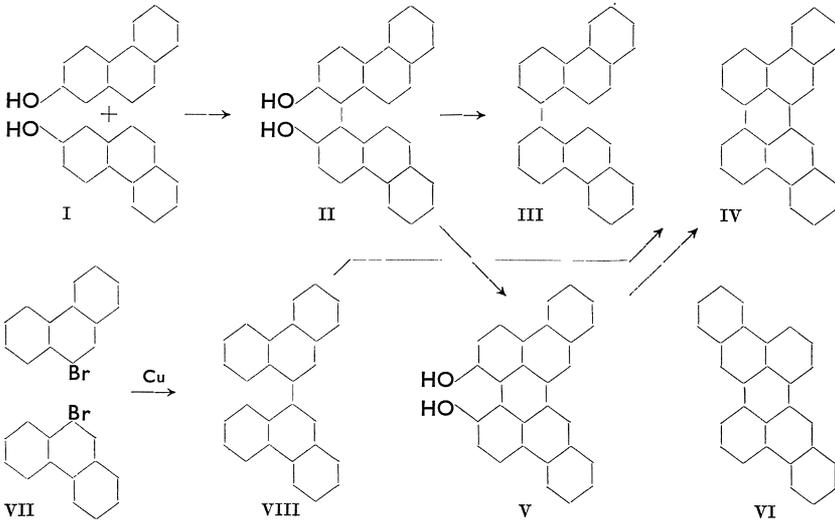


Abb. 51. Absorptionsspektrum des 2.3,10.11-Dibenzperylens in Benzol nach E. CLAR: B. 65, 848 (1932). Lage der Banden in Å: 4330, 4060, 3860, 3670; 3030, 2890.



¹ BRASS u. FANTA: B. 69, 1 (1936).

² IOFFE, I. S.: Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. (russ.) 3 (65), 524 (1933); 1935 I, 391.

1.1'-Diphenanthryl III neben einem Kohlenwasserstoff ergibt, dem IOFFE die Formel eines 2.3, 10.11-Dibenzperylens IV zuschreibt. Derselbe Kohlenwasserstoff wird erhalten, wenn II unter Zusatz von Natriumcarbonat mit Aluminiumchlorid verschmolzen und das rohe Kondensationsprodukt V, dem möglicherweise auch etwas 6.7-Chinon beigemischt ist, mit Zinkstaub destilliert wird. Der Kohlenwasserstoff von IOFFE ist verschieden von dem 2.3, 10.11-Dibenzperylen von CLAR, das nach IOFFE wahrscheinlich 2.3, 8.9-Dibenzperylen VI sein soll.

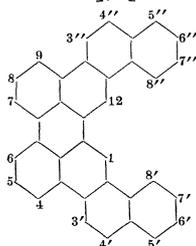
Ein dritter Kohlenwasserstoff, dem die Konstitution eines 2.3, 10.11-Dibenzperylens IV zugeschrieben wird, wurde von A. ZINKE und E. ZIEGLER¹ erhalten. Sie stellten zunächst aus 9-Bromphenanthren VII und Kupferpulver das schon von W. E. BACHMANN² aus Phenanthrylmagnesiumbromid und Kupferchlorid gewonnene 9.9'-Diphenanthryl VIII dar, das sie dann in geringer Ausbeute durch Schmelzen mit Natriumchlorid-Aluminiumchlorid zum 2.3, 10.11-Dibenzperylen IV kondensierten. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig bildet sich daraus ein Chinon, dessen C-Werte allerdings um 2% tiefer liegen als der Anwesenheit von 2 O-Atomen entspricht.

Eigenschaften. Der Kohlenwasserstoff von IOFFE bildet aus Xylol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 315—318°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure rein violett lösen.

Der Kohlenwasserstoff von ZINKE und ZIEGLER, der mit dem Kohlenwasserstoff von CLAR eine Depression des Mischschmelzpunktes zeigt, schmilzt nach Sintern bei 327° bei 343—345° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte langsam, bei schwachem Erwärmen rasch mit bläulich violetter Farbe. Die gelben Lösungen in Benzol oder Xylol zeigen eine grünblaue Fluoreszenz.

Da die Bildungsweisen der Kohlenwasserstoffe nach IOFFE und ZINKE und ZIEGLER unter Verwendung von Aluminiumchlorid keineswegs Umlagerungen ausschließen, die Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid nicht untersucht, der oxydative Abbau nicht durchgeführt wurde und weiterhin große Unterschiede in den Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe bestehen, muß die Berechtigung der Einwände gegen die Konstitution des Kohlenwasserstoffes von CLAR vorläufig dahingestellt bleiben.

6.) Dinaphtho-[1'.2': 2.3], [2''.1'': 10.11]-perylen.

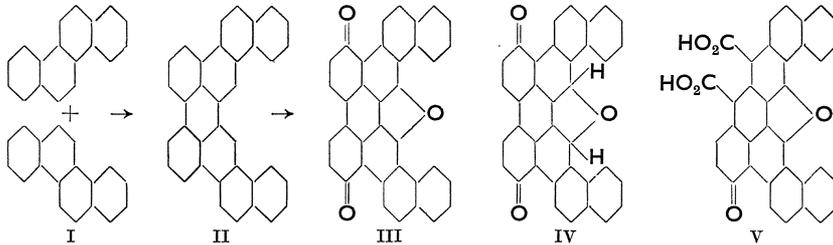


In Anlehnung an die Arbeitsweise der im voranstehenden beschriebenen Kondensation von Phenanthren zu Dibenzperylen nach

¹ ZINKE, A., u. E. ZIEGLER: B. **74**, 115 (1941).

² BACHMANN, W. E.: Am. Soc. **56**, 1363 (1934).

E. CLAR wurden von der I. G. Farbenindustrie¹ auch *Chrysen I* oder dessen Halogenderivate mit Aluminiumchlorid in Benzol zu *Dinaphtho-perylen II* kondensiert und die Reaktion entsprechend formuliert.

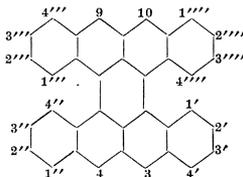


Die Darstellung und Oxydation des *Dinaphtho-perylen*s ist später von B. SCHIEDT² etwas genauer untersucht worden. Bei der Oxydation wird zunächst, wie beim *Dibenzperylen* von E. CLAR, ein *Chinon* III oder IV mit drei Atomen Sauerstoff und dann eine Säure V mit sechs Atomen Sauerstoff gebildet. Das Chinon III oder IV läßt sich durch reduzierende Acetylierung anscheinend unter Aufspaltung des Furanringes in eine Triacetylverbindung überführen. Bei der Kalischmelze liefert die Säure V *Phenanthren-1-carbonsäure* neben einer Phenanthren-dicarbonsäure.

Eigenschaften und Reaktionen. *Dinaphtho-perylen* II kristallisiert aus Toluol in glänzenden orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 240°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich langsam mit roter Farbe. Mit Sulfurylchlorid in Benzol bildet sich ein *Trichlorderivat*, mit Salpetersäure in Eisessig *Trinitro-dinaphtho-perylen*. Die FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid gibt eine *Tribenzoylverbindung*.

Oxydation. Das *Chinon* III oder IV kristallisiert aus Nitrobenzol in glänzenden braunroten Nadeln vom Schmelzpunkt 288°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure rotviolett lösen und mit alkalischem Hydrosulfit eine rote Küpe geben.

7.) 1, 2, 5, 6, 7, 8, 11, 12-Tetrabenz-perylen.



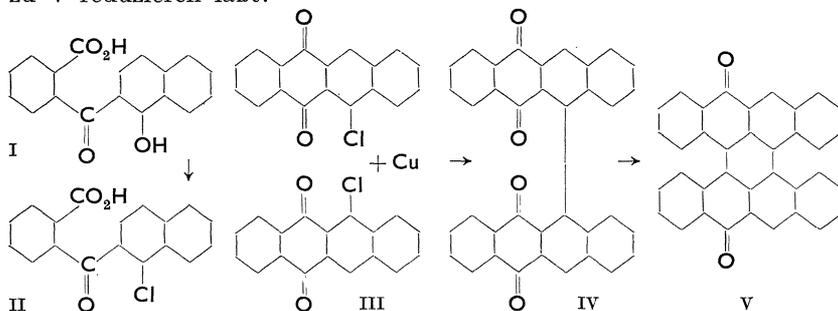
Das 3,10-Chinon, aus dem sich dieser Kohlenwasserstoff vielleicht gewinnen lassen wird, wurde von H. WALDMANN und G. POLLAK³ dargestellt. 1-Oxy-2-naphthoyl-o-benzoesäure I wird mit Phosphorpentachlorid in das Chlorderivat II und dann in *6-Chlor-tetracen-5, 12-chinon* III

¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 795447 (1935); C. 1936 II, 4051.

² SCHIEDT, B.: B. 71, 1248 (1938).

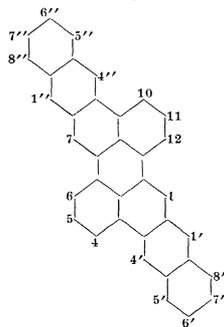
³ WALDMANN, H., u. G. POLLAK: J. pr. (N. F.) 150, 113 (1938).

übergeführt. Die Reaktion kann auch in einer Operation durchgeführt werden. Aus III läßt sich nach der ULLMANNschen Methode mit Kupferpulver IV gewinnen, das sich mit Schwefelsäure und Kupferpulver zu V reduzieren läßt.

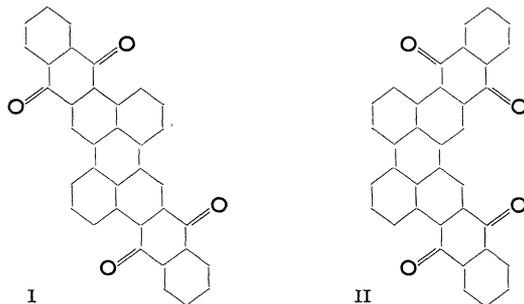


1,2, 5, 6, 7, 8, 11, 12-Tetrabenz-perylen-3,10-chinon V (2,3, 2'.3'-Dibenz-helianthron) kristallisiert aus der gelben Lösung in Dichlorbenzol in orangefarbigen Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure grün lösen und bis 350° nicht schmelzen.

8.) Dinaphtho-[2'.3':2.3], [2''.3'':8.9]-perylen.



Auch von diesem Kohlenwasserstoff ist vorläufig nur ein Chinon bekannt. Es entsteht, wenn Phthalanhydrid in der Natrium-Aluminiumchlorid-Schmelze mit Perylen zur Reaktion gebracht wird¹.

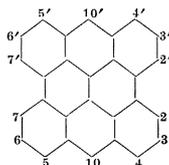


¹ ZINKE, GORBACH u. SCHIMKA: Mh. Chem. 48, 593 (1927). — I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 642650 (1934).

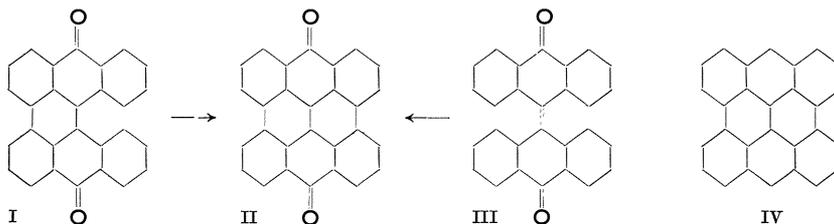
Nach dem sonstigen Verhalten des Perylens bei FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktionen erscheint es wahrscheinlich, daß das Kondensationsprodukt ein Gemisch der beiden Isomeren I und II ist¹. Die Kondensation ist auch mit Chlor-phthalanhydriden ausgeführt worden.

2,3,6,7-Diphthaloyl-perylen I krystallisiert aus Nitrobenzol in schwerlöslichen, dunkelgrünen Krystallen, die in konzentrierter Schwefelsäure blaugrün löslich sind und mit alkalischem Hydrosulfit aus blauer Küpe Baumwolle weinrot anfärben.

9.) meso-Naphtho-dianthren.



Die Darstellung des *meso-Naphtho-dianthrens* IV erfolgt durch Reduktion des *meso-Naphtho-dianthrons* II, das nach SCHOLL und MANSFELD² durch kurzes Erhitzen des 1,2,11,12-Dibenzperylen-3,10-chinons I (Helianthrons) oder besonders rein nach MEYER, BONDY und ECKERT³ durch Belichten von Lösungen des Dibenzperylen-chinons I (s. S. 234) oder des *Dianthrons* III erhalten werden kann.



Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei 200° wird *meso-Naphtho-dianthron* II zu einem *Hexahydro-meso-naphtho-dianthren* reduziert, das bei 500° durch Kupfer zum *meso-Naphtho-dianthren* IV dehydriert wird⁴. Einfacher ist es jedoch, die Reduktion des *meso-Naphtho-dianthrons* II mittels der Zinkstaubschmelze durchzuführen⁵ (s. S. 74).

Eigenschaften und Reaktionen. *meso-Naphtho-dianthren* IV krystallisiert aus Nitrobenzol oder sublimiert in schwerlöslichen, dunkelblauen Nadeln. Seine Lösungen sind blau mit violettblauer Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen über grün blauviolett. Nach dem Eingießen dieser Lösung in Wasser kann der

¹ ZINKE, TROGER u. ZIEGLER: B. **73**, 1042 (1940).

² SCHOLL u. J. MANSFELD: B. **43**, 1734 (1910).

³ MEYER, BONDY u. ECKERT: Mh. Chem. **33**, 1451 (1912).

⁴ SCHOLL u. MEYER: B. **67**, 1236 (1934).

⁵ CLAR, E.: Privatmitteilung und B. **72**, 1645 (1939).

ausfallende Niederschlag durch Zusatz von Bichromat leicht zu *meso-Naphthodianthron* oxydiert werden.

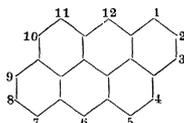
Obwohl *meso-Naphtho-dianthren* IV kein einfaches Benzologes des Perylens ist, sondern als ein „*Dipheno*-[3'.2'.2''.3'': 2.1.12.11]-perylen“ oder als *Phenanthreno*-[1'.10'.9'.8': 2.1.12.11]-perylen aufgefaßt werden müßte, hat es doch noch dieselben reaktionsfähigen Stellen 2.2'- und 10.10'-, die beim Perylen den Stellungen 3.10- und 1.12- entsprechen. Nur ist die Reaktivität im Vergleich zu Perylen wie sonst bei linearer Anellierung bedeutend gesteigert. *meso-Naphthodianthren* addiert an den Stellungen 2 und 2' rasch Maleinsäure-anhydrid (s. S. 263).

meso-Naphtho-diathron II ist ein sehr schwer lösliches, gelbes Chinon, das sich in konzentrierter Schwefelsäure violettrot löst. Mit alkalischem Hydrosulfit küßt es erst, wenn Zinkstaub zugesetzt wird. Hier bestätigt sich wieder die von E. CLAR aufgefundene Regel, daß einem sehr reaktiven Kohlenwasserstoff ein wenig reaktives Chinon mit niedrigem *Reduktionspotential* entspricht und umgekehrt (s. S. 43).

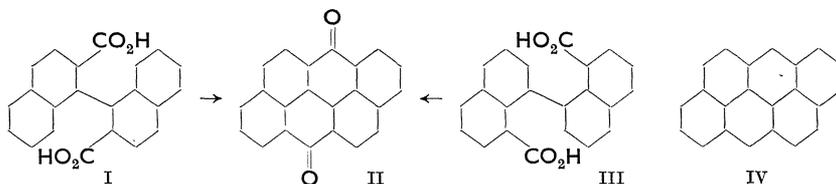
Vom *meso-Naphtho-dianthron* II sind eine Anzahl Derivate bekannt geworden, z. B. *Methyl*.-¹, *Chlor*.-², *Oxy-Derivate*³ und *Carbonsäuren*⁴.

III. Kohlenwasserstoffe, die sich vom Anthanthren ableiten.

1.) Anthanthren.



Anthanthron II ist von KALB⁵ durch doppelten Ringschluß sowohl von 1.1'-Dinaphthyl-2.2'-dicarbonsäure I als auch von 1.1'-Dinaphthyl-8.8'-dicarbonsäure III erhalten worden. Er gelingt direkt mit den Säuren sowie mit ihren Estern mit Schwefelsäure und mit ihren Säurechloriden mit Aluminiumchlorid.



Mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei 200° wird Anthanthron II zu einem *Hydro-anthanthren* unbestimmter Konstitution redu-

¹ ULLMANN u. W. MINAJEW: B. **45**, 689 (1912). — SCHOLL u. TÄNZER: A. **433**, 172 (1923).

² ECKERT u. TOMASCHEK: Mh. Chem. **39**, 839 (1918). — ECKERT: B. **58**, 322 (1925).

³ ECKERT u. HAMPPEL: B. **60**, 1693 (1927). — PERKIN u. BRADSHAW: Soc. **121**, 911 (1922). — PERKIN u. WHATTAM: Soc. **121**, 297 (1922). — PERKIN u. HALLER: Soc. **125**, 231 (1924). — ATTREE u. PERKIN: Soc. **1931**, 144. — PERKIN u. HADDOCK: Soc. **1933**, 1512.

⁴ SCHOLL u. TÄNZER: A. **433**, 173 (1923).

⁵ KALB: B. **47**, 1724 (1914); DRP. 280 787 (1913).

ziert, das beim Leiten über Kupfer bei 500° zu *Anthanthren* dehydriert wird¹. Die Ausbeute bei der *Zinkstaubdestillation* ist nur schlecht, auch hier ist die *Zinkstaubschmelze* das einfachste und beste Verfahren zur Darstellung von Anthanthren².

Eigenschaften und biochemisches Verhalten. *Anthanthren* bildet aus Xylol goldgelbe Plättchen vom Schmelzpunkt 261° , die sich in konzentrierter Schwefelsäure braun lösen. Die Lösung in Xylol zeigt eine stark blaue Fluoreszenz. In Benzol gelöst gibt Anthanthren mit Brom eine tiefbraune „*Vorverbindung*“, die der des *Perylens* ähnelt, aber unbeständiger ist als diese. Mit Jod in Benzol bildet Anthanthren eine beständigere Verbindung, die in fast schwarzen, glänzenden Nadeln krystallisiert und die Zusammensetzung *Anthanthren* + 3 Atome Jod hat³. Anthanthren wirkt *nicht krebserregend*⁴. Das *Absorptionsspektrum* des Anthanthrens ist in Abb. 52 wiedergegeben.

Anthanthron ist ein orange-gelber Farbstoff von industrieller Bedeutung. Es schmilzt bei etwa 340° , löst sich in konzentrierter Schwefelsäure grün und ist leicht mit violettroter Farbe verküppbar. Vom Anthanthron sind eine große Anzahl Derivate beschrieben worden, auf die hier nur kurz hingewiesen werden kann: *Halogenderivate*⁵, *Nitroderivate*⁶, *Sulfonsäuren*⁷. Die Synthese des Anthanthrons vom Acenaphthen ausgehend und die Darstellung einiger seiner Abkömmlinge ist von CORBELLINI und Mitarbeitern ausführlicher beschrieben worden⁸.

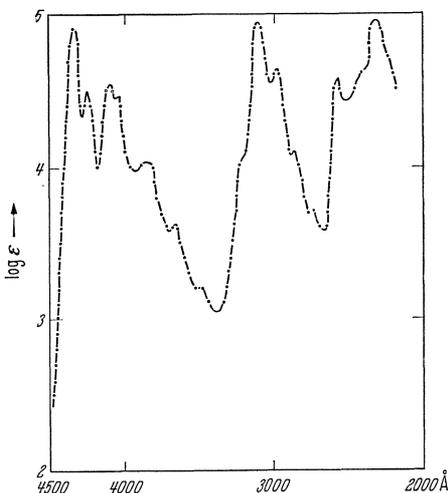


Abb. 52. Absorptionsspektrum des *Anthanthrens* in Benzol, ab 2700 Å in Alkohol nach E. CLAR: B. 73, 604 (1940). Lage der Banden in Å: 4530, 4240, 4080, 4020, 3850, 3670, 3500; 3100, 2970, 2870; (in Benzol) 2570; 2400; 2310 (in Alkohol).

¹ SCHOLL u. MEYER: B. 67, 1229 (1934). ² CLAR, E.: B. 72, 1645 (1939).

³ BRASS, K., u. E. CLAR: B. 72, 1882 (1939).

⁴ DOMAGK: Medizin und Chemie 3, 291 (1936). — COOK u. KENNAWAY: Amer. J. Cancer 33, 50 (1938). — RONDONI: Chim. e Ind. (Milano) 17, 148 (1935).

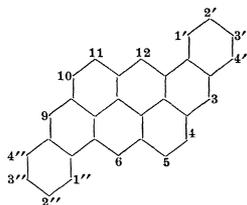
⁵ KALB: DRP. 287250 (1913). — Casella & Co.: E. P. 260998 (1926); 280217 (1927); 304613 (1929). — I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 286669 (1928); F. P. 678055 (1929); C. 1930 II, 2968. — Casella & Co.: E. P. 295600 (1928); DRP. 507558 (1928); C. 1930 II, 3652. — CORBELLINI u. BARBARO: G. Chim. ind. appl. 15, 335 (1933). — CORBELLINI u. ATTI: Chim. e Ind. (Milano) 18, 295 (1936).

⁶ KALB: DRP. 287250 (1913). — I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 327712 (1928); C. 1930 II, 932; F. P. 669520 (1929); C. 1930 I, 2172. — CORBELLINI u. ATTI: Chim. e Ind. (Milano) 18, 295 (1936).

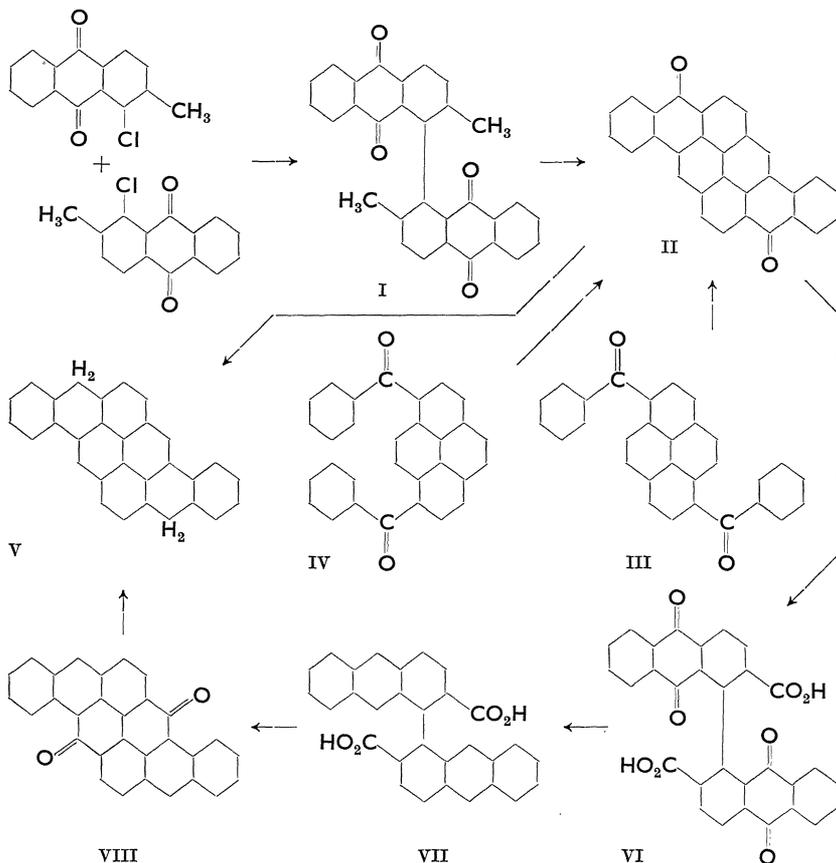
⁷ CASELLA & Co.: E. P. 304613 (1929); C. 1929 I, 2927. — CORBELLINI u. ATTI: Chim. e Ind. (Milano) 18, 295 (1936).

⁸ CORBELLINI u. Mitarbeiter: Giorn. Chim. ind. appl. 13, 109 (1931). R. Ist. lombardo Sci. Lettre, Rend. (2) 69, 258, 287, 429, 580 (1936).

2.) 1.2, 7.8-Dibenzanthanthren.

Pyranthren.

Zur Synthese des technisch wichtigen *Pyranthrone* [Indanthren-goldorange G, 1.2, 7.8-Dibenzanthanthren-chinon-(3.9)] sind zwei Wege besprochen worden. Der erste und wichtigste geht von 2.2'-Dimethyl-



1.1'-dianthrachinonyl I aus, das sich aus 1-Chlor- oder 1-Jod-2-methylanthrachinon mit Kupferpulver nach der *ULLMANNschen Methode* oder durch Reduktion des 2-Methylanthrachinon-1-diazoniumsulfates gewonnen werden kann. Die zweifache Wasserabspaltung aus I wird

nach SCHOLL¹ am besten mit alkoholischem Kali bewirkt, kann aber auch durch Erhitzen für sich, mit Chlorzink oder mit Ätzkali und Natriumacetat geschehen (I → II).

Die zweite Synthese besteht in der Kondensation von 3.8-Dibenzoylpyren III mit Aluminiumchlorid nach SCHOLL und SEER² oder besser durch Verschmelzen mit Aluminiumchlorid-Natriumchlorid und Einleiten von trockenem Sauerstoff nach VOLLMANN, BECKER, CORELL und STREECK³, wobei die Ausbeute 80% an reinem Pyranthron II beträgt. Es ist bemerkenswert, daß auch 3.10-Dibenzoylpyren IV auf diese Weise in einer Ausbeute von 20—25% sich zum Pyranthron II kondensieren läßt³, wobei eine vorausgehende Umlagerung anzunehmen ist. Pyranthron läßt sich auch aus Pyren, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in einer Operation darstellen⁴.

Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor gibt Pyranthron ein Dihydro-1.2,7.8-dibenz-anthanthren⁵ von der wahrscheinlichen Formel V, das sich mit Kupfer bei 400° zum 1.2,7.8-Dibenzanthanthren (Pyranthron) dehydrieren läßt⁶.

Eigenschaften. 1.2,7.8-Dibenz-anthanthren (Pyranthron), das noch einfacher durch die Zinkstaubschmelze aus Pyranthron gewonnen werden kann⁷, sublimiert in rötlichbraunen Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte mit violettblauer, in der Wärme mit blauer Farbe lösen und in Lösung mit Brom einen schwarzbraunen Niederschlag geben.

Pyranthron (1.2,7.8-Dibenz-anthanthren-3.9-chinon) II ist schwer löslich und bildet rotbraune Krystalle, die sich in konzentrierter Schwefelsäure blau lösen und Baumwolle aus purpurroter Küpe sehr echt orangefarben färben.

Oxydation. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert Pyranthron 1.1'-Dianthrachinonyl-2.2'-dicarbonsäure VI. Durch Reduktion mit Ammoniak und Zinkstaub kann daraus 1.1'-Dianthracyl-2.2'-dicarbonsäure VII gewonnen werden, welche beim Erhitzen für sich, mit Chlorzink oder mit Phosphorpentachlorid, in *amphi-Isopyranthron* (1.2,7.8-Dibenzanthanthren-6.12-chinon VIII) übergeht. Dieses ist grauviolett, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure rotviolett und gibt mit alkalischem Hydrosulfit eine blaue bis grüne Küpe, aus der Baumwolle fliederfarben gefärbt wird⁸. Als Farbstoff hat es keine Bedeutung erlangt.

Vom technisch sehr wertvollen Pyranthron sind eine größere Anzahl Derivate dargestellt worden, von denen aber hier nur wenige er-

¹ SCHOLL: B. **43**, 346 (1910). — Bad. DRP. 175067 (1905); DRP. 212019 (1908); 287270 (1913).

² SCHOLL: DRP. 239671 (1910). — SCHOLL u. SEER: A. **394**, 111 (1912); Mh. Chem. **33**, 1 (1912).

³ VOLLMANN, BECKER, CORELL u. STREECK: A. **531**, 38 (1937).

⁴ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 382877 (1932); C. **1933 I**, 1525.

⁵ SCHOLL: B. **43**, 353 (1910); A. **433**, 180 (1923).

⁶ SCHOLL u. MEYER: B. **67**, 1229 (1934).

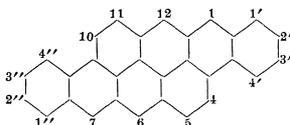
⁷ CLAR, E.: Privatmitteilung und B. **72**, 1645 (1939).

⁸ SCHOLL u. TÄNZER: A. **433**, 177 (1923).

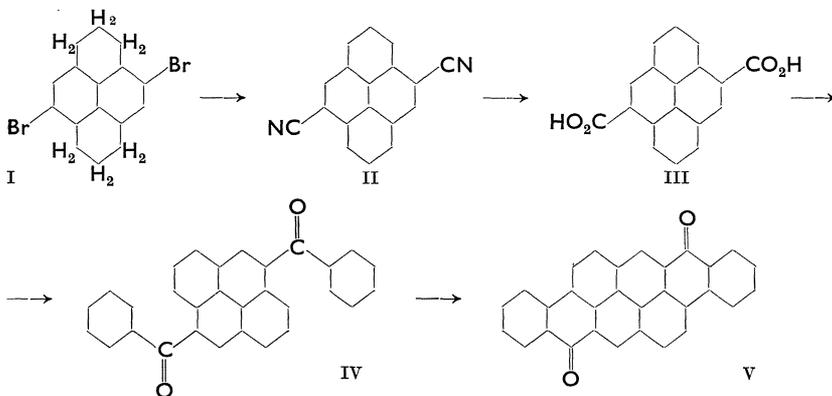
wähnt werden können. Alkyl-Homologe können aus den entsprechenden Dianthrachinonylen dargestellt werden¹. *Diaryl-pyranthron* werden durch Reduktion von 2.2'-Bis-aryl-1.1'-dianthrachinonylen erhalten, dementsprechend liefert 1.1'-Dianthrachinonyl-2.2'-dialdehyd Pyranthron selbst, und zwar schon beim Verküpen².

Halogen-Derivate des Pyranthrons können teils durch Synthese³, teils durch Halogenierung von Pyranthron gewonnen werden⁴. Nitrierungen können mit Salpeterschwefelsäure oder mit Salpetersäure in Nitrobenzol durchgeführt werden⁵. Ein *Dibenzoyl-pyranthron* kann aus dem Tetrachlorid des 3.5.8.10-Tetrabenzoyl-pyrens mit Kaliumhydroxyd in siedendem Chinolin gewonnen werden⁶. Ein früher beschriebenes *Mono-benzoylpyranthron* von SCHOLL und SEER⁷ existiert nach Untersuchungen von VOLLMANN, BECKER, CORELL und STREECK nicht⁸.

3.) 2,3,8,9-Dibenzanthanthren.



VOLLMANN, BECKER, CORELL und STREECK⁹ bromierten 3.4.5.8.9-10-Hexahydro-pyren zum 1.6-Dibrom-Derivat I, das beim Erhitzen mit Kupfercyanür unter gleichzeitiger Dehydrierung *Pyren-1.6-dinitril* II liefert. Dieses wurde nach der Verseifung zur Dicarbonsäure III in das Säurechlorid übergeführt, das mit Benzol und Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht wurde. Das entstandene *1.6-Dibenzoyl-pyren* IV



¹ SCHOLL: B. **43**, 353 (1910). — Bad. DRP. 175 067 (1905). — SCHOLL, POTTSCHAU-SCHEG u. LENKO: Mh. Chem. **32**, 687 (1911).

² Bad. DRP. 238 980 (1910); DRP. 278 424 (1913).

³ Bad. DRP. 211 927 (1908). ⁴ Bad. DRP. 186 596 (1906).

⁵ BAYER: DRP. 220 580 (1909); Bad. DRP. 268 504 (1912).

⁶ SCHOLL, MEYER u. DONAT: B. **70**, 2180 (1937).

⁷ SCHOLL u. SEER: A. **394**, 111 (1912); Mh. Chem. **33**, 1 (1912).

⁸ VOLLMANN, BECKER, CORELL u. STREECK: A. **531**, 38 (1937).

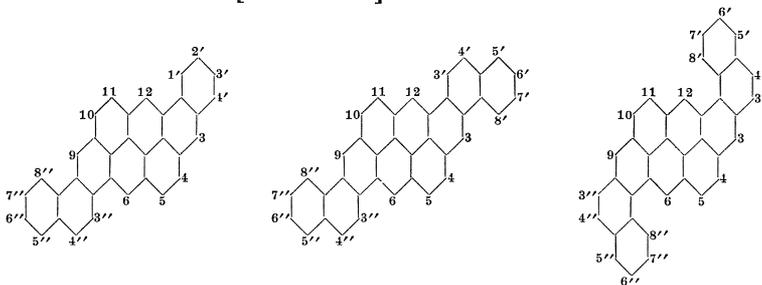
⁹ VOLLMANN, BECKER, CORELL u. STREECK: A. **531**, 63 (1937).

ergibt bei der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze unter Einrühren von Sauerstoff in fast quantitativer Ausbeute *2.3, 8.9-Dibenz-anthanthren-1.7-chinon V*.

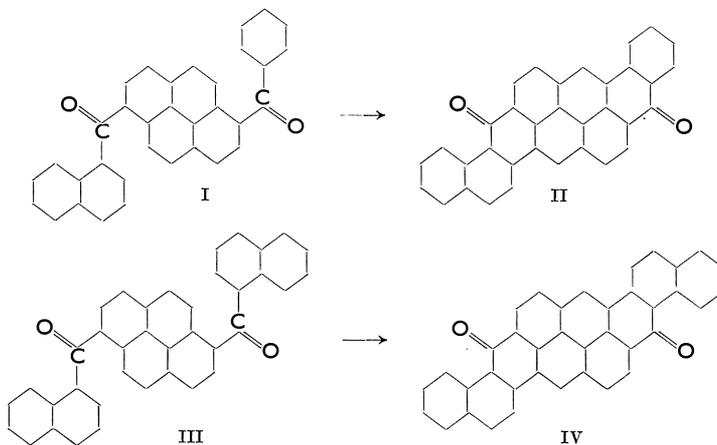
Das Chinon V bildet aus α -Chlornaphthalin dunkelrote, grünlich metallglänzende Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure blau lösen und mit alkalischem Hydrosulfit eine violette Küpe geben, aus der ein schwer lösliches dunkelviolettes Kùpensalz teilweise ausfällt. Nach einigem Stehen wird die Küpe braunoliv. Aus der Küpe wird Baumwolle kräftig blautichigrot gefärbt.

Die Reduktion des Chinons V zum *2.3, 8.9-Dibenz-anthanthren* ist bisher noch nicht durchgeführt worden.

4.) 1.2-Benz-naphtho-[2'':1'':7.8]-anthanthren, Dinaphtho-[2'.1':1.2], [2'':1'':7.8]-anthanthren und Dinaphtho-[1'.2':1.2], [1'':2'':7.8]-anthanthren.

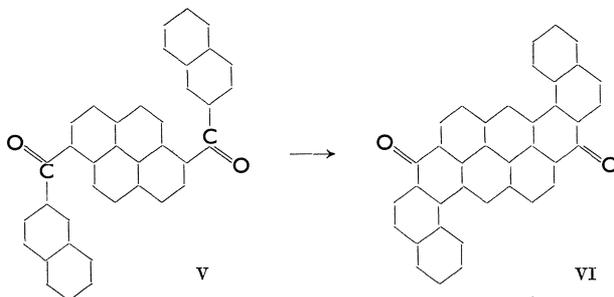


Von diesen drei Ringsystemen sind drei Chinone, *Benzologe des Pyranthrons*, bekannt. Sie lassen sich analog der Darstellung des Pyranthrons aus Pyren, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid ge-



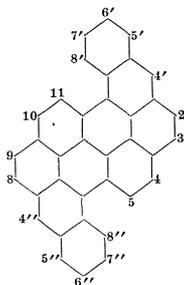
winnen, wenn das Benzoylchlorid teilweise oder ganz durch 1- oder 2-Naphthoylchlorid ersetzt wird. So entsteht aus 3-Benzoyl-pyren und 1-Naphthoylchlorid und Aluminiumchlorid zunächst *3-Benzoyl-8-(α -*

naphthoyl)-pyren I, das bei der Kondensation das *Benzo-pyranthron* II liefert¹. 1- oder 2-Naphthoylchlorid, Pyren und Aluminiumchlorid bilden

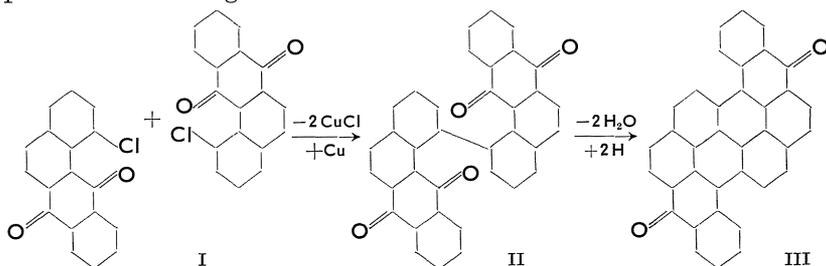


die Ketone III bzw. V, aus denen beim Ringschluß die *Dibenz-pyranthrone* IV bzw. VI entstehen². Sie sind Pyranthron ähnlich, färben aber aus blauer Küpe Baumwolle in rötlichen Tönen.

5.) Dinaphtho-[1'.3':12.1], [1''.3'':6.7]-anthanthren.



Nach einem Verfahren der I. G. Farbenindustrie A.G.³ läßt sich 1-Chlor-tetraphen-7.12-chinon (1'-Chlor-1.2-benzanthrachinon) I, darstellbar aus der 1-Nitroverbindung⁴ mit Chlor in Trichlorbenzol, mit Kupferpulver in Trichlorbenzol zu 1.1'-Di-(tetraphen-7.12-chinonyl) II kondensieren, das in 96proz. Schwefelsäure bei 40—50° mit Kupferpulver in III übergeht.



¹ SCHOLL, MEYER u. DONAT: B. **70**, 2180 (1937).

² SCHOLL u. SEER: A. **394**, 121 (1912).

³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 576 131 (1931); 553 000 (1930); C. **1932 II**, 2245; C. **1933 II** 288.

⁴ SCHOLL: B. **44**, 2370 (1911).

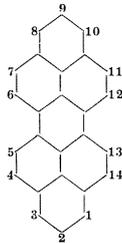
Dinaphtho-[1'.3' : 12.1], [1''.3'' : 6.7]-*anthanthren*-4'.4''-*chinon* III krystallisiert aus Trichlorbenzol in violetten Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure grün lösen und Baumwolle aus der Küpe violett färben.

Wird die Kondensation von II durch Verschmelzen mit Aluminiumchlorid und Pyridin vorgenommen, so erhält man einen *chlorhaltigen Farbstoff*. Andere *Halogenderivate* von III werden unter Verwendung halogenerter Abkömmlinge von II erhalten¹. III ist auch mit Sulfurylchlorid in Nitrobenzol chloriert worden. Durch Oxydation des Farbstoffes III mit Braunstein in Schwefelsäure läßt sich eine *Oxy-Verbindung* gewinnen, die mit *p-Toluolsulfonsäuremethylester* eine Baumwolle grünlichiger färbende *Methoxy-Verbindung* liefert. Die Färbungen der durch Nitrieren von III erhältlichen *Nitroderivate* sind grau².

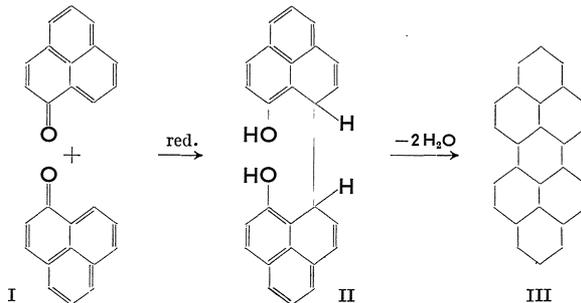
Der *Grundkohlenwasserstoff* von II ist noch nicht dargestellt worden.

IV. Kohlenwasserstoffe, die sich vom Peropyren ableiten.

1.) Peropyren.



Peropyren wurde von E. CLAR³ neben 1.8-Trimethylen-naphthalin bei der *Zinkstaubschmelze* von *peri*-Naphthindenon I (s. S. 287) erhalten. Die Bildung von bimolekularen Reduktionsprodukten, unter Verknüpfung der Carbonyl-C-Atome, kann zwar bei der Zinkstaubschmelze (s. S. 74) manchmal beobachtet werden, doch ist dieser der erste Fall, wo vier C-Atome unter Bildung eines neuen Benzolringes verbunden



¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 551447 (1930); 553000 (1930); 549206 (1930); E. P. 362965 (1930); C. 1932 II, 2245; C. 1933 II, 288.

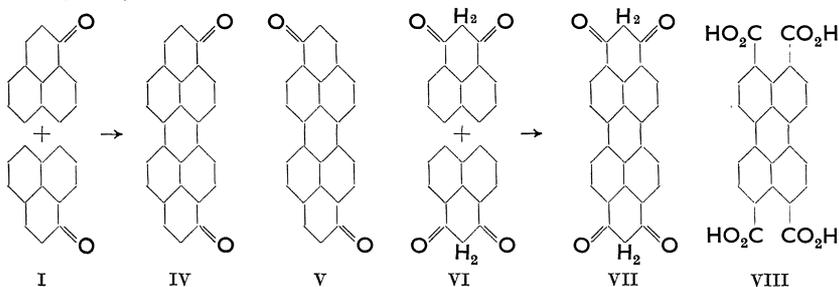
² SCHOLL, B. 44, 2370 (1911).

³ CLAR, E.: Privatmitteilung.

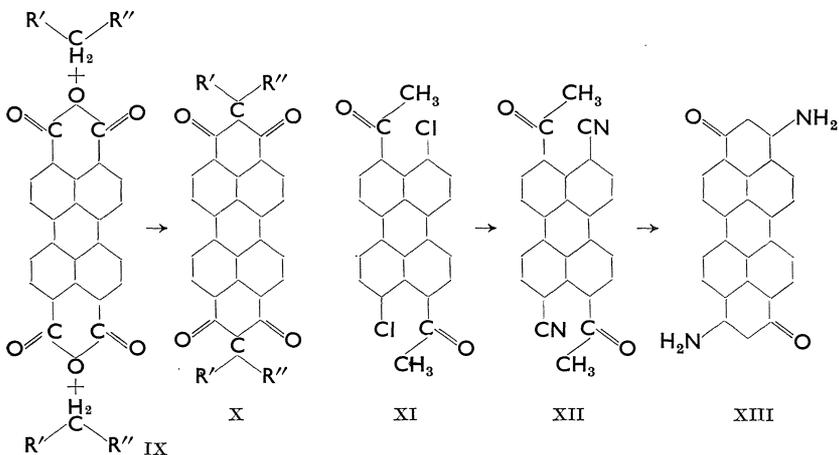
werden. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Reduktion in der ersten Phase keine pinakonartige ist, sondern daß sie ähnlich wie bei ungesättigten Ketonen erfolgt unter Verknüpfung der C-Atome der Doppelbindung zu II. Die Wasserabspaltung von II zu III dürfte dann die alleinige Wirkung des Chlorzinks sein.

Eigenschaften. *Peropyren* III kristallisiert aus Xylol in goldgelben Blättchen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure grünlich blau lösen. Die Lösung in Xylol fluoresciert stark blau. Die benzolische Lösung zeigt *Absorptionsbanden* bei 4435 und 4170 Å.

Chinone. *Oxo-Derivate* des Peropyrens waren schon viel früher bekannt. Sie entstehen bei der Schmelze von *peri-Naphthindenon* und seinen Abkömmlingen mit methylalkoholischem Kali. So gibt *peri-Naphthindenon* I ein Chinon, dem die Konstitution eines *Peropyren-1.10-chinons* IV zugeschrieben worden ist, dem aber auch die Formel eines *Peropyren-1.8-chinons* V zukommen könnte¹. *peri-Naphthindandion* VI (s. S. 290) läßt sich zu *1.2.3.8.9.10-Hexahydro-1.3.8.10-tetra-keto-peropyren* VII kondensieren².



Bei der Oxydation geben diese Peropyren-Derivate *Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure* VIII³.



¹ Bad. DRP. 283066 (1913).

² Bad. DRP. 283365 (1913).

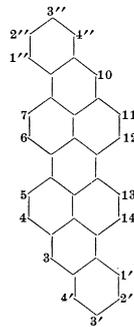
³ KALLE: DRP. 408513 (1922).

Derivate von VII, in denen H-Atome der Methylengruppe substituiert sind, können durch Kondensation von Perylen-tetracarbonsäure-dianhydrid mit Verbindungen, die eine reaktive Methylengruppe enthalten, dargestellt werden¹. IX → X. Ein *Diamino-peropyren-chinon* XIII erhielt A. PONGRATZ² aus 4.10-Diacetyl-3.9-dichlorperylen XI beim Erhitzen mit Kupfercyanür in Chinolin, wobei das Dinitril XII als Zwischenprodukt anzunehmen ist. Diese Reaktion kann auch mit anderen Verbindungen ausgeführt werden, in denen die Acetylgruppen durch andere Fettsäurereste ersetzt sind.

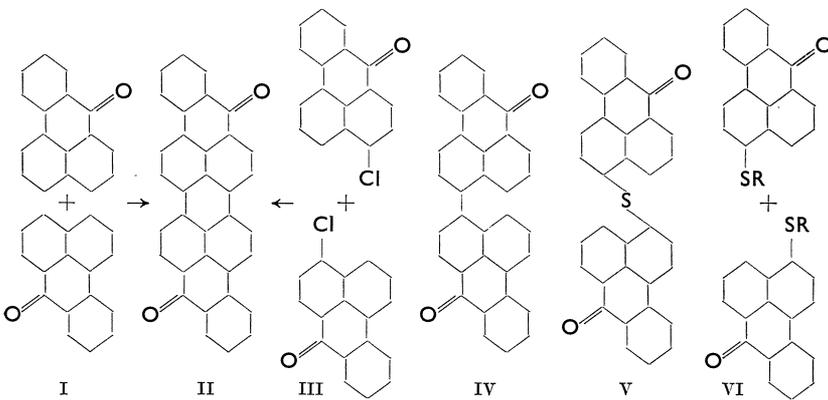
Peropyrenchinon IV oder V ist ein purpurroter Küpenfarbstoff, von dem Abkömmlinge durch Verwendung substituierter *peri*-Naphthindione bei der Kalischmelze erhalten werden können³.

2.) 1.2, 8.9-Dibenz-peropyren.

Isoviolanthron.



1.2, 8.9-Dibenz-peropyren-3.10-chinon II, *Isoviolanthron*, *Isodibenzanthron* bildet sich neben *Violanthron* beim Verschmelzen von Benzanthron I mit alkoholischem Kali⁴. Bei 170—175° entsteht am meisten



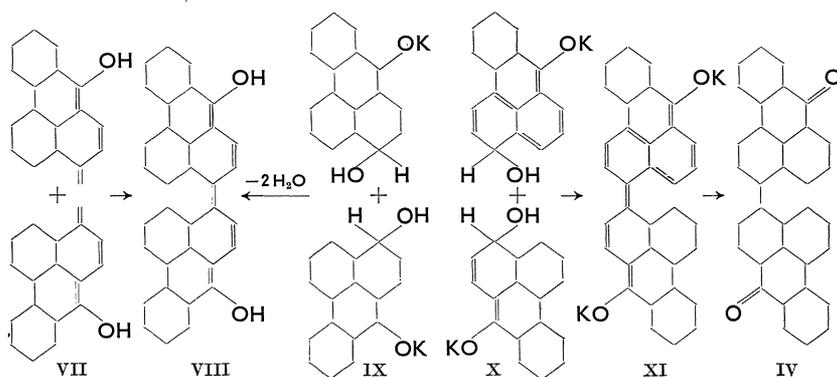
¹ KALLE: DRP. 413942 (1923). ² PONGRATZ, A.: Mh. Chem. **50**, 87 (1928).

³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 823261 (1937); C. **1938 I**, 3539.

⁴ Bad. DRP. 185221 (1904). — BOHN: B. **28**, 195 (1905).

Isoviolanthron, während bei tieferen oder bei höheren Temperaturen mehr *Violanthron* gebildet wird¹. Nur *Isoviolanthron* II wird aus 1'-Chlor- oder 1'-Brombenzanthron III mit alkoholischem Kali bei etwa 120—140° erhalten². In gleicher Weise läßt es sich aus einem Gemisch von 1'-Halogen-benzanthronen mit Benzanthron darstellen³, wobei 2.1'-Dibenzanthronyl IV als Zwischenprodukt anzunehmen ist, da es auch aus demselben Gemisch mit Na-Anilin bei 0—5° zu gewinnen ist¹. Bei der Kalischmelze geht IV glatt in *Isoviolanthron* II über. Auch die Thioäther des Benzanthrons V oder VI geben bei der Kalischmelze *Isoviolanthron*⁴.

Als Zwischenprodukt bei der Bildung der *Dibenzanthronyle* ist eine *Diradikalform* eines enolisierten Benzanthrons VII angenommen worden, die sich zu VIII dimerisieren und dann oxydieren soll⁵. Man könnte



aber auch an eine Anlagerung von Kaliumhydroxyd an Benzanthron zu IX bzw. X denken. Durch Wasserabspaltung aus IX bzw. X und Oxydation des entstandenen VIII bzw. XI würde sich die Bildung der Dibenzanthronyle leicht erklären lassen. Für die Entstehung der Violanthrone in der zweiten Phase könnte bei den Dibenzanthronylen dann wieder Anlagerung von Kaliumhydroxyd, Wasserabspaltung und Oxydation angenommen werden.

Isoviolanthron bildet sich auch leicht bei niedrigeren Temperaturen, wenn die Einwirkung von Kaliumhydroxyd in Gegenwart von Lösungsmitteln, wie Benzol oder Trichlorbenzol, vorgenommen wird⁶. Gute Kondensationsmittel sind auch Metallanilide⁷.

Isoviolanthron II wurde von ZINKE und Mitarbeitern vom Perylen aus synthetisiert. 3.9-Dibenzoyl-perylen XII gibt beim Erhitzen mit

¹ LÜTTRINGHAUS, A., u. H. NERESHEIMER: A. **473**, 259 (1929).

² Bad. DRP. 194252 (1906).

³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 436888 (1924).

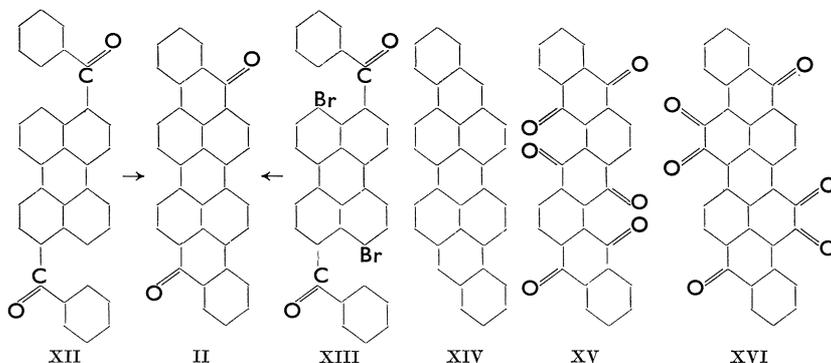
⁴ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 448262 (1924); 445889 (1925); 453134 (1925).

⁵ SCHWENK: Chemiker-Ztg. **52**, 62 (1928).

⁶ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 431775 (1924).

⁷ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 436533 (1925).

Aluminiumchlorid Isoviolanthron¹. Die Ausbeute läßt sich verbessern, wenn dem Gemisch Oxydationsmittel, insbesondere Braunstein, zugesetzt werden².



Besonders gut kann 4.10-Dibrom-3.9-dibenzoyl-perylen XIII mit Aluminiumchlorid kondensiert werden¹. Diese Reaktion gelingt aber auch schon beim Erhitzen von XIII mit Kaliumhydroxyd in Chinolin³.

Die Reduktion des Isoviolanthrons II zum 1.2, 8.9-Dibenzperopyren XIV wird am besten in etwa 85proz. Ausbeute mittels der *Zinkstaubschmelze* durchgeführt⁴. Umständlicher ist die Reduktion des Isoviolanthrons mit Jodwasserstoff und Phosphor im Bombenrohr zu einem *Tetrahydro-isoviolanthron* unbestimmter Konstitution und dessen Dehydrierung durch Sublimation über auf 460° erhitztes Kupfer⁵.

Eigenschaften. 1.2, 8.9-Dibenzperopyren XIV (Isoviolanthron) sublimiert in tiefdunkelroten, sehr schwer löslichen großen Plättchen, die sich in warmer konzentrierter Schwefelsäure schmutziggelb lösen. In Trichlorbenzol löst es sich rotgelb mit grüner Fluoreszenz. Die Lösung in geschmolzenem Naphthalin zeigt *Absorptionsbanden* bei 5160, 4910 und 4570 Å⁴.

Derivate. *Isoviolanthron* II bildet aus viel Nitrobenzol dunkelviolette, kupferglänzende Krystalle, die sich in konzentrierter Schwefelsäure grün lösen. Sie färben Baumwolle aus blauer Küpe rotviolett. Vom oft gleichzeitig entstehenden Violanthron kann Isoviolanthron abgetrennt werden auf Grund der Unlöslichkeit seines Kùpensäuresalzes in 4proz. Natronlauge⁶. Bei der Oxydation mit Chromsäure gibt Isoviolanthron 1.2, 5.6-Diphthalylanthrachinon XV⁷, wobei als Zwischenprodukt das *Trichinon* XVI anzunehmen sein dürfte⁸.

¹ ZINKE, LINNER u. WOLFBauer: B. 58, 323 (1925). — I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 436077 (1924).

² ZINKE, FUNKE u. PONGRATZ: B. 58, 799, 2222 (1925).

³ ZINKE, FUNKE u. PONGRATZ: B. 58, 799 (1925).

⁴ CLAR, E.: B. 72, 1649 (1939). ⁵ SCHOLL u. MEYER: B. 67, 1229 (1934).

⁶ LÜTTRINGHAUS, A., u. H. NERESHEIMER: A. 473, 259 (1929).

⁷ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 487725 (1926). — Graselli Dyestuff Corp.: A. P. 1706493 (1927). — Vgl. SCHOLL u. MEYER: B. 61, 2550 (1928); 65, 1396 (1932).

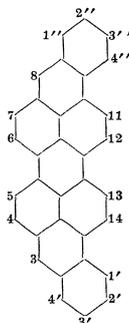
⁸ MAKI, T., u. Y. NAGAI: B. 70, 1867 (1937).

Vom technisch sehr wichtigen Isoviolanthron sind Derivate in großer Zahl dargestellt worden, von denen nur wenige hier erwähnt werden können. *Methyl-Homologe* sind sowohl von Aroyl-perylenen¹, als auch von Methyl-benzanthronen aus zu gewinnen². Sehr wichtig ist die *Halogenierung* des Isoviolanthrons. Sie kann mit Chlor, Sulfurylchlorid oder Brom in Nitrobenzol durchgeführt werden³. Andere *Halogen-Derivate* können von Halogen-benzanthronen⁴ oder von halogenierten Diaroyl-perylenen⁵ aus hergestellt werden.

Nitro- und *Amino-Derivate* lassen sich durch Nitrieren und Reduzieren gewinnen⁶. *Oxy-Derivate* erhält man aus Oxybenzanthronen⁷ sowie durch Oxydation von Isoviolanthron in Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure mit Braunstein⁸. *Äther* des Isoviolanthrons lassen sich auch aus Halogen-isoviolanthronen mit Phenolaten darstellen⁹.

3.) 1.2, 9.10-Dibenz-peropyren.

Violanthron.



Violanthron (Dibenzanthron) wurde zuerst durch Verschmelzen von Benzanthron I mit alkoholischem Kali erhalten¹⁰. Dabei bildet sich zunächst *2.2'-Dibenzanthronyl* II, das bei niedriger Temperatur das einzige Reaktionsprodukt ist¹¹. Der Reaktionsmechanismus ist bereits auf S. 252 erörtert worden. *Violanthron* III kann auch vom 1.1'-Dinaphthyl V aus aufgebaut werden, indem man es zweimal mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid zur Reaktion bringt und

¹ ZINKE u. FUNKE: B. **58**, 2222 (1925). ² Bad. DRP. 188 193 (1905).

³ Bad. DRP. 217 570 (1909). — I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 436 828 (1922).

⁴ Bad. DRP. 188 193 (1905). — I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 435 533 (1925).

⁵ ZINKE, FUNKE u. PONGRATZ: B. **58**, 799 (1925).

⁶ Bad. DRP. 185 222 (1904); DRP. 234 749 (1910).

⁷ Höchst. DRP. 414 203; 414 924 (1923).

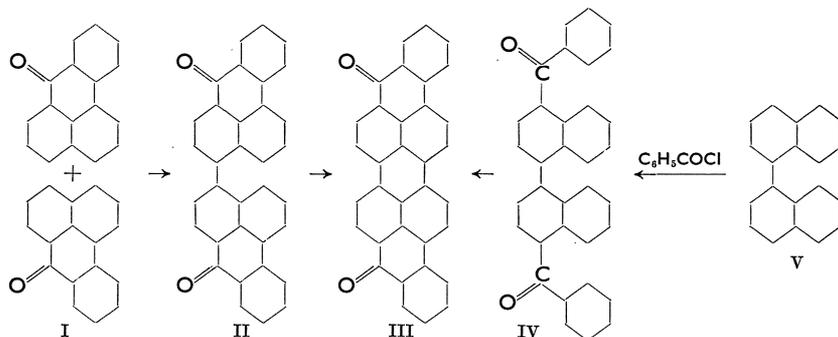
⁸ Bad. DRP. 259 370; 260 020 (1912); 280 710 (1913). — Scottish Dyes Ltd.: DRP. 416 208; 418 639 (1921).

⁹ KALLE: DRP. 424 881 (1923).

¹⁰ Bad. DRP. 185 221 (1904). — BOHN: B. **28**, 195 (1905).

¹¹ Bad. DRP. 407 838 (1922). — LÜTTRINGHAUS u. NERESHEIMER: A. **473**, 259 (1929).

dann das entstandene IV durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid und dreifachem Ringschluß in Violanthron III verwandelt¹.

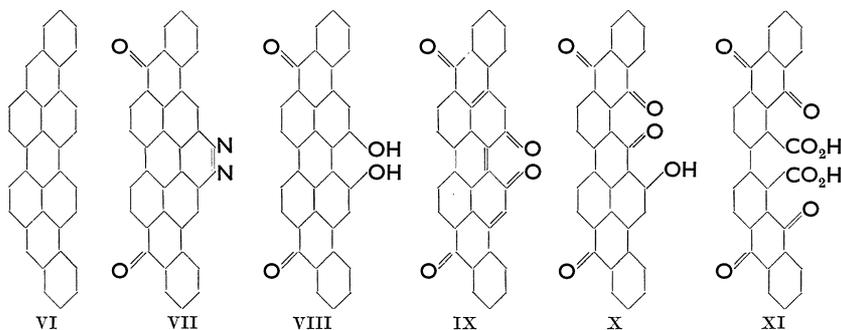


Zur Darstellung von *1,2,9,10-Dibenzperopyren* VI aus Violanthron III benützt man auch hier am besten die *Zinkstaubschmelze*, die eine Ausbeute von etwa 85% an reinem Kohlenwasserstoff liefert².

Weniger einfach ist es durch Reduktion von Violanthron mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor im Bombenrohr bei 220° zu einem *Tetrahydro-violanthron* unbestimmter Konstitution und durch dessen Dehydrierung mit erhitztem Kupfer bei 450° dargestellt worden³.

Eigenschaften. *1,2,9,10-Dibenzperopyren* (Violanthron) VI sublimiert in leuchtend roten, großen Plättchen, die nicht bis 360° schmelzen. In Trichlorbenzol löst es sich gelbrot mit grüner Fluorescenz. In geschmolzenem Naphthalin zeigt es *Absorptionsbanden* bei 4910 und 4570 Å².

Derivate. *Violanthron* (1,2,9,10-Dibenz-peropyren-3,8-chinon, Dibenzanthron) ist sehr schwer löslich und gibt aus viel Nitrobenzol dunkelviolette, kupferglänzende Krystalle. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure violett und färben Baumwolle aus rotvioletter Küpe violett.



Auch vom Violanthron sind viele Abkömmlinge von teilweise großer Bedeutung für die Farbenindustrie dargestellt worden. Aus entsprechend

¹ SCHOLL u. SEER: A. **394**, 126 (1912). — SCHOLL: DRP. 239671 (1910).

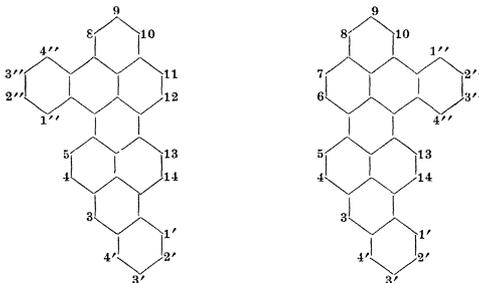
² CLAR, E.: B. **72**, 1648 (1939).

³ SCHOLL u. MEYER: B. **67**, 1229 (1934).

substituierten Benzanthronen können *Homologe*¹, *Halogenverbindungen*¹, *Oxy- und Alkoxy-Derivate*² dargestellt werden. *Halogen-Derivate*³ und *Nitroverbindungen*⁴ entstehen durch Substitution aus Violanthron. Die Dinitroverbindung gibt beim Verküpen eine grüne Aminoverbindung, die bei der Einwirkung von Hypochlorit auf der Faser ein wertvolles Schwarz liefert⁵, dem wahrscheinlich Formel VII zukommt⁶.

Technisch wichtig ist die Oxydation des Violanthrons in Schwefelsäure mit Braunstein unter Zusatz von Borsäure⁷. Man erhält dabei *Violanthron-chinon* IX, aus dem durch Reduktion das *Dioxy-violanthron* VIII und durch dessen Methylierung das entsprechende *Dimethoxy-violanthron*, das ein wertvoller grüner Küpenfarbstoff ist, gewonnen werden kann⁸. Ein weiteres Oxydationsprodukt aus Violanthron-chinon IX ist das Pyren-Derivat X, das aus IX in Schwefelsäure mit Nitrosylschwefelsäure und Ammoniumvanadat darstellbar ist⁹. Wird Violanthron in verdünnter schwefelsaurer Suspension mit Chromsäure oxydiert, so entsteht *2.2'-Dianthrachinonyl-1.1'-dicarbonsäure* XI, die sich auch nach demselben Verfahren aus *2.2'-Dibenzanthronyl* gewinnen läßt¹⁰.

4) 1.2, 6.7-Dibenz-peropyren und 1.2, 11.12-Dibenz-peropyren.



Bei der Darstellung des Violanthrons und Isoviolanthrons durch Kalischnmelze aus Benzanthron oder 1'-Halogen-benzanthron entstehen als

¹ Bad. DRP. 188 193 (1905). — I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP 435 533 (1925).

² Höchst, DRP. 414 203, 414 924 (1923). — I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 436 887 (1924). — Höchst, DRP. 413 738 (1923); 442 511 (1924).

³ Bad., DRP. 217 570 (1909); 402 640 (1922). — I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 436 828 (1922).

⁴ Bad., DRP. 185 222 (1904); DRP. 234 749 (1910).

⁵ Bad., DRP. 226 215 (1909).

⁶ MAKI, T., Y. NAGAI u. Y. HAYASHI: J. Soc. chem. Ind., Japan (Suppl.) **38**, 710 B (1935); C. **1936 II**, 470.

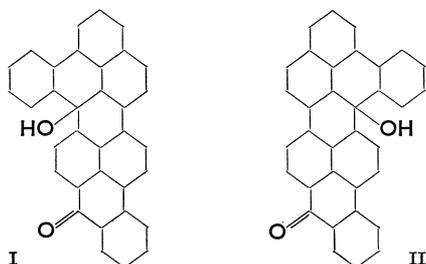
⁷ Bad., DRP. 259 370, 260 020 (1912); 280 710 (1913); 411 013 (1922). — Scottish Dyes Ltd.: DRP. 416 208, 418 639 (1921). — Bad.: DRP. 395 691 (1922); 403 394 (1923). — Höchst: DRP. 420 146 (1923). — I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 436 829, 438 478 (1922).

⁸ Scottish Dyes Ltd.: DRP. 417 068 (1921). — Bad.: DRP. 398 485 (1922). — Höchst: DRP. 420 147 (1923). — I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 443 610 (1923); 436 887 (1924); 451 122, 452 449 (1922).

⁹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 480 882 (1936); C. **1938 II**, 1134.

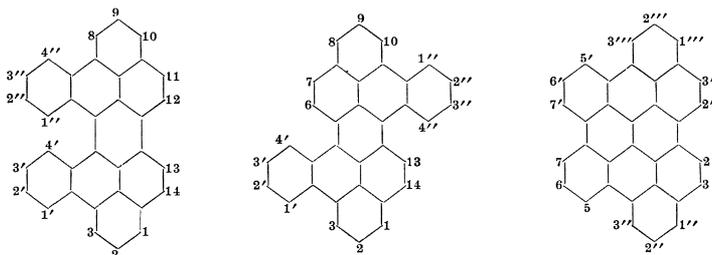
¹⁰ SCHOLL, MÜLLER u. BÖTTGER: B. **68**, 45 (1935).

Nebenprodukte unverküpfbare oder schwer verküpfbare Farbstoffe, die als „*Violanthron B*“ bzw. „*Isoviolanthron B*“ bezeichnet werden und in denen wahrscheinlich zwei Benzanthron-Reste nach Formel I bzw. II



kondensiert sind. Diese Nebenprodukte bestehen wahrscheinlich aus Gemischen von Verbindungen, deren Hydroxylgruppen teils reduziert, teils in andere Kerne abgewandert und unter Mitwirkung von Luft-sauerstoff zur Carbonylgruppe oxydiert worden sind. Genaueres läßt sich darüber zur Zeit noch nicht aussagen¹.

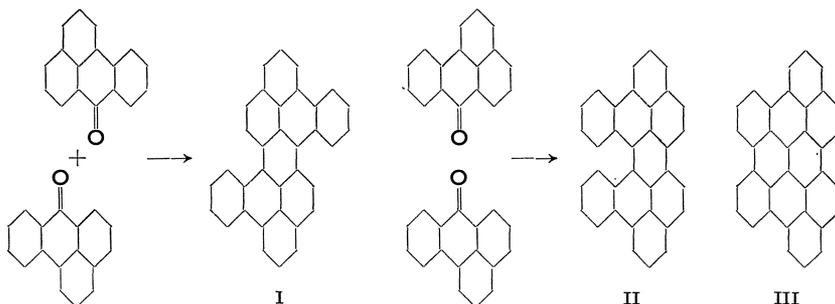
5.) 4.5, 6.7-Dibenz-peropyren, 4.5, 11.12-Dibenz-peropyren und 4.10, 4'.10'-Dibenz-*meso*-naphthodianthren.



Läßt man nach E. CLAR² auf Benzanthron und Aluminiumchlorid in Benzol Zinkstaub einwirken, so erhält man zwei Kohlenwasserstoffe, von denen der leichter lösliche, goldgelbe die Konstitution I oder II und der schwerer lösliche orangerote die Konstitution III hat. Statt Benzol als Lösungsmittel können auch *Flußmittel*, wie ein Alkalichlorid oder Pyridin, an Stelle des Zinkstaubes können aktivierte oder nicht aktivierte Metallpulver, wie Magnesium, mit Jod aktiviertes Magnesium, verkupfelter Zinkstaub oder amalgamiertes Aluminium verwendet werden. Die Reaktion kann auch gegebenenfalls durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in Gang gebracht werden.

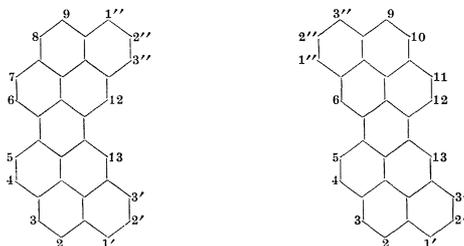
¹ LÜTTRINGHAUS, A., u. H. NERESHEIMER: A. **473**, 259 (1929). — T. MAKI u. Mitarbeiter: J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **35**, 577 B (1932); **36**, 99 B (1933); **37**, 213 B (1934); **38**, 487 B (1935); **1933 I**, 1778; **1933 II**, 60; **1934 II**, 1300; **1936 I**, 4904; B. **71**, 2036 (1938).

² CLAR, E.: DRP. 621861 (1933); C. **1936 II**, 3601.



Eigenschaften. Der orangefarbene Kohlenwasserstoff III ist in Xylol schwerer löslich wie der gelbe Kohlenwasserstoff I oder II, so daß beide durch Krystallisation getrennt werden können. Den orangefarbenen Kohlenwasserstoff III, der bei der Reaktion nur in geringer Menge oder manchmal nicht gebildet wird, kann man sich aus II entstanden denken. Die Bildung von II erinnert an die Darstellung des Peropyrens durch Zinkstaubschmelze aus *peri*-Naphthindenon (s. S. 249). Der Kohlenwasserstoff I oder II zeigt in benzolischer Lösung die gegenüber Peropyren wenig verschobenen *Absorptionsbanden* bei 4485 und 4200 Å. Der *Anellierungseffekt* ist also beim Peropyren ähnlich wie beim Pyren. Die größten Absorptionsverschiebungen werden bei der Anellierung zu den Violanthrenen erzielt (vgl. S. 251, 254).

6.) 1.14, 10.11-Dibenz-peropyren oder 1.14, 7.8-Dibenz-peropyren.

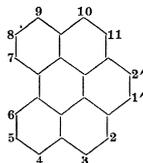


Ein Kohlenwasserstoff, dem eine der beiden obigen Formeln zukommt, wurde von VOLLMANN, BECKER, CORELL und STRECK¹ aus 3-Chlorpyren und Aluminiumchlorid in Benzol erhalten. Dieser auch als *Dipyrenylen* bezeichnete Kohlenwasserstoff bildet aus Toluol große messingglänzende Blätter vom Schmelzpunkt 213—214°, die sich in Benzol oder Eisessig mit stark gelber Farbe und intensiv gelbgrüner Fluoreszenz lösen. In konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine rosa Lösung mit intensiv blauvioletter Fluoreszenz.

¹ VOLLMANN, BECKER, CORELL u. STRECK: A. 531, 47 (1937).

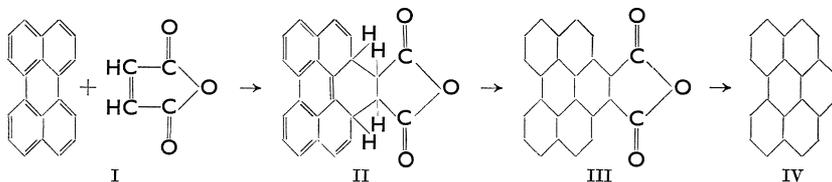
V. Kohlenwasserstoffe, in denen ein Benzolring mit fünf benachbarten Benzolringen verschmolzen ist.

1.) 1.12-Benzperylene.



Die im voranstehenden beschriebenen Kohlenwasserstoffe *meso-Naphtho-dianthren* (S. 241) und *4.10, 4'.10'-Dibenzperopyren* (S. 257) enthalten bereits ein Ringsystem, in dem ein Benzolring mit fünf benachbarten Benzolringen verschmolzen ist. Da aber ihre Eigenschaften denen der Kohlenwasserstoffgruppe, in der sie beschrieben wurden, entsprechen, so erscheint es zweckmäßiger, sie bereits dort zu behandeln. Anders ist es beim *1.12-Benzperylene*, dessen Spektrum vom Perylen vollständig verschieden ist und dessen reaktionsfähigen C-Atome, soweit sich das jetzt schon feststellen läßt, sich auch in anderen Stellungen befinden. Es wird daher zweckmäßig als das erste Glied einer besonderen Gruppe von Kohlenwasserstoffen angesehen und es wäre zu erwägen, ob ihm daher nicht ein neuer Name zuzuerteilen wäre.

Perylen I reagiert nach E. CLAR¹ in siedendem Nitrobenzol mit Maleinsäureanhydrid unter Bildung einer *Dicarbonsäure* III, die bei der Decarboxylierung mit Natronkalk im Vakuum *1.12-Benzperylene* IV liefert. Die Reaktion hat man sich wohl als eine, allerdings ungewöhnliche Diensynthese vorzustellen, die zu dem Additionsprodukt II führt, welches durch Nitrobenzol zu III dehydriert wird.

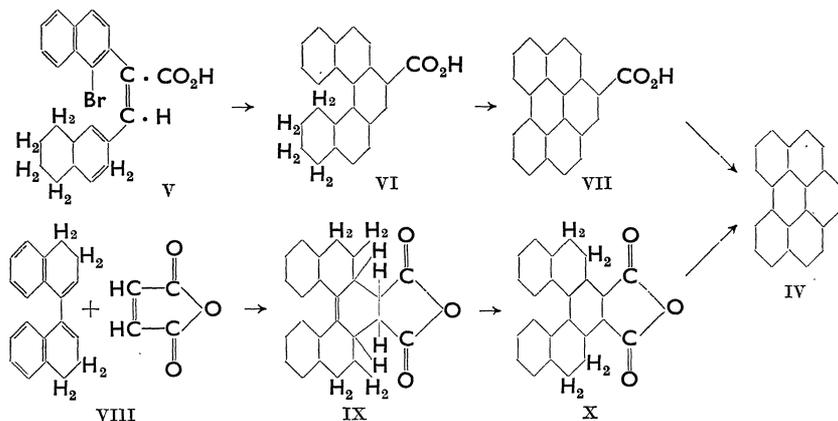


Eine andere Synthese des 1.12-Benzperylens ist von C. L. HEWETT² beschrieben worden. 1-Brom-2-naphthyllessigsäure läßt sich mit 1.2.3.4-Tetrahydro-6-naphthaldehyd zu V kondensieren, das mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd den Ringschluß zu VI eingeht, wobei noch ein Isomeres entsteht (s. S. 150). VI wird durch Erhitzen mit Schwefel in Chinolin zur *1.12-Benzperylene-1'-carbonsäure* VII dehydriert, die bei der Decarboxylierung in 1.12-Benzperylene IV übergeht (vgl. S. 119).

1.12-Benzperylene kann auch durch eine Diensynthese aus Tetrahydro-1.1'-dinaphthyl VIII und Maleinsäureanhydrid erhalten werden.

¹ CLAR, E.: B. **65**, 846 (1932). — Vgl. I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 651677 (1934); C. **1938** I, 2448.

² HEWETT, C. L.: Soc. **1938**, 1286.



Das Additionsprodukt IX wird mit Brom in Eisessig zu X dehydriert, das bei weiterer Dehydrierung und gleichzeitiger Decarboxylierung mit Bariumhydroxyd und Kupferpulver Benzperylen gibt¹ (vgl. S. 119).

1.12-Benzperylen wird auch aus den Rückständen der Hydrierung von *Steinkohlen* oder *Steinkohlenextrakten* durch *dehydrierende Destillation* gewonnen².

Die CLARsche Methode zur Darstellung von 1.12-Benzperylen kann auch unter Verwendung von 3.9-Dichlor-, 3.9-Dibenzoyl-, Tribenzoyl- oder 1.2-Diphenyl-ace-perylen als Ausgangsmaterial durchgeführt werden, wobei die entsprechenden 1.12-Benzperylen-Derivate erhalten werden³. Sie ist das einfachste Verfahren für präparative Zwecke. 3.4, 9.10-Tetrachlor-, 3.4.9.10-Tetranitro- oder zwei Tetrabrom-perylene reagieren jedoch nicht mit Maleinsäure-anhydrid³.

Eigenschaften. 1.12-Benzperylen kristallisiert aus Xylol in großen, schwach gelbgrünen Platten vom

Schmelzpunkt 273° (unkorr.), die sich in konzentrierter Schwefelsäure smaragdgrün lösen und in organischen Lösungsmitteln blaue Fluorescenz zeigen. Das *Absorptionsspektrum* ist in Abb. 53 wiedergegeben. Mit

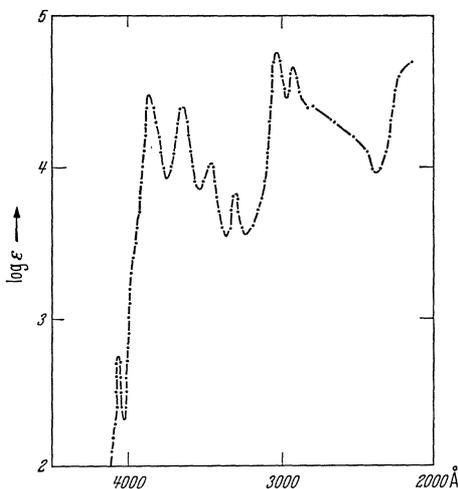


Abb. 53. Absorptionsspektrum des 1.12-Benzperylens in Benzol, ab 2800 Å in Alkohol nach E. CLAR: B. 65, 848 (1932). Lage der Banden in Å: 4065; 3875, 3670, 3480, 3310; 3030, 2920; (in Benzol).

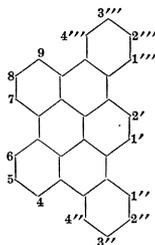
¹ WEIDLICH: B. 71, 1203 (1938).

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 470338 (1936); 497089 (1937); F. P. 816162 (1937); C. 1937 II, 3846; F. P. 49332 (1938); Belg. P. 427268 (1938); C. 1939 I, 3832; E. P. 510736 (1938).

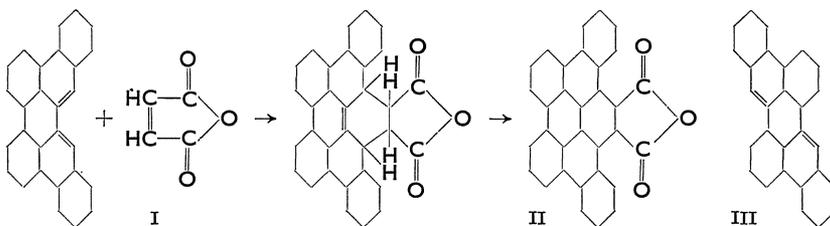
³ ZINKE, A., U. NOCULAK, R. SKRABAL u. H. TROGER: B. 73, 1187 (1940).

Pikrinsäure bildet 1.12-Benzperylene ein bei 267° schmelzendes *Pikrat* der Zusammensetzung 1:1. Im selben Verhältnis verbindet es sich mit *Styphninsäure*¹. Andere Molekülverbindungen mit *Antimonpentachlorid* bzw. *Zinntetrachlorid* haben die Zusammensetzung 2 Mol. Benzperylene: 1 Mol. Antimonpentachlorid bzw. 1 Mol. Benzperylene: 2 Mol. Zinntetrachlorid¹.

2.) 1.12, 2.3, 10.11-Tribenzperylene.

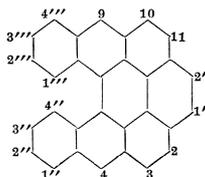


Ähnlich wie Perylen reagiert auch 2.3, 10.11-Dibenzperylene I in siedendem Nitrobenzol mit Maleinsäure-anhydrid, eine Reaktion, die nicht recht verständlich wäre, wenn man diesem Dibenzperylene die schon auf S. 237 in Erwägung gezogene Formel III zuerteilen wollte².



Die Decarboxylierung des orangeroten, bei 380—390° sich zersetzenden 1.12, 2.3, 10, 11-Tribenz-perylene-1'.2'-dicarbonsäure-anhydrides II ist bisher noch nicht durchgeführt worden.

3.) 1.12, 5.6, 7.8-Tribenzperylene.



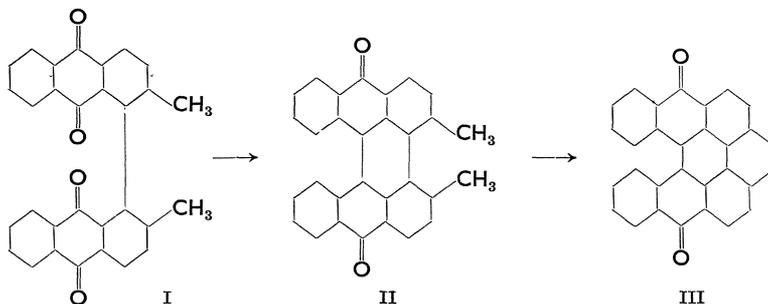
Bei der Reduktion von 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl I (siehe S. 244) mit Kupferpulver in Schwefelsäure bildet sich 6.7-Dimethyl-1.2, 11.12-dibenzperylene-3.10-chinon II (2.2'-Dimethyl-helianthron)³, das

¹ BRASS u. FANTA: B. **69**, 3 (1936).

² CLAR, E.: B. **65**, 846 (1932).

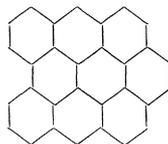
³ SCHOLL u. TÄNZER: A. **433**, 172 (1923).

beim Kochen in Nitrobenzol mit Bariumoxyd, beim Verschmelzen mit alkoholischem Kaliumhydroxyd oder mit Kaliumhydroxyd und Anilin



in 1,12,5,6,7,8-Tribenz-perylen-4,9-chinon III übergeht¹. Es färbt Baumwolle aus der Küpe orange. Die Reduktion zum Grundkohlenwasserstoff ist noch nicht durchgeführt worden.

4. meso-Anthro-dianthren.



Obwohl dieser Kohlenwasserstoff nicht nur einen Benzolring enthält, der mit fünf benachbarten Benzolringen verschmolzen ist, sondern auch einen solchen, der mit sechs anderen direkt kondensiert ist und damit eigentlich im nächsten Abschnitt behandelt werden sollte, sei er wegen seiner Bildungsweise anschließend an den obigen Abschnitt beschrieben.

meso-Anthro-dianthron wird erhalten, wenn 1,12,5,6,7,8-Tribenz-perylen-4,9-chinon I mit Aluminiumchlorid bei Anwesenheit oder Abwesenheit von Lösungsmitteln, gegebenenfalls unter Zusatz von Oxydationsmitteln behandelt wird. Der Ringschluß kann auch durch Belichtung vollzogen werden². Es bildet sich ferner beim Erhitzen von 2,2'-Dimethyl-*meso*-naphthodianthron III³ mit alkoholischem Kali⁴.

meso-Anthrodianthron II wird durch Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei 180—190° unter Druck zu einem *Hexahydro-meso-anthro-dianthren* unbestimmter Konstitution reduziert, das beim Sublimieren über auf 500° erhitztes Kupfer zum *meso-Anthrodianthron* IV dehydriert wird⁵. Der Kohlenwasserstoff IV ist auch aus *meso*-Naphthodianthren V (s. S. 241) mit Hilfe der von E. CLAR⁶ gefundenen Reaktion zwischen

¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 456583 (1926); C. **1928 I**, 2011.

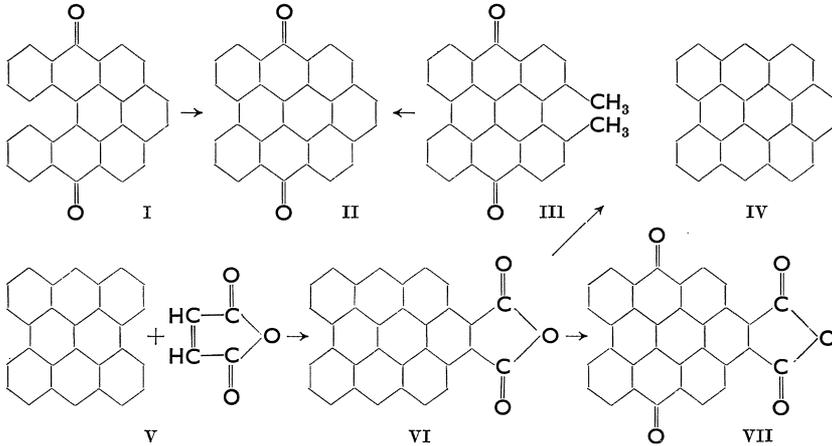
² I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 457494 (1926); C. **1928 I**, 2544.

³ SCHOLL u. TÄNZER: A. **433**, 172 (1923).

⁴ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 458710 (1926); C. **1928 II**, 398.

⁵ SCHOLL u. MEYER: B. **67**, 1229 (1934). ⁶ CLAR, E.: B. **65**, 846 (1932).

Perylenen und Maleinsäure-anhydrid dargestellt worden¹. Der sehr reaktionsfähige blaue Kohlenwasserstoff V reagiert dabei in siedendem Nitrobenzol schnell und quantitativ unter Bildung von VI. Dessen Decarboxylierung mit Natronkalk liefert *meso-Anthrodianthren* IV. Bei der Oxydation mit Chromsäure gibt das Anhydrid VI *meso-Anthrodianthron-dicarbonsäure-anhydrid* VII.



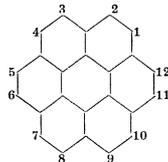
Eigenschaften. *meso-Anthrodianthren* IV krystallisiert in derben roten, blauviolett schillernden Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure rotviolett, beim Erwärmen grün lösen und in Xylollösung eine grüne Fluorescenz zeigen. Aus dieser Lösung wird mit Bromdampf ein blaues Bromid ausgefällt.

meso-Anthrodianthron II krystallisiert in orangegelben Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure violett lösen und Baumwolle aus violettblauer Küpe goldgelb färben.

VI. Kohlenwasserstoffe, in denen ein Benzolring mit sechs benachbarten Benzolringen verschmolzen ist.

1. Coronen.

Hexabenzobenzol.



Coronen wurden von SCHOLL und MEYER² dargestellt, indem sie *Dibenz-coronen-chinon* I (s. S. 264) mit verdünnter Salpetersäure bei 220°

¹ SCHOLL u. MEYER: B. **67**, 1236 (1934).

² SCHOLL u. MEYER: B. **65**, 902 (1932).

unter Druck zur *Coronen-2.3.8.9-tetracarbonsäure* II oxydierten. Beim Erhitzen mit Natronkalk wird die Säure zum *Coronen* III decarboxyliert.

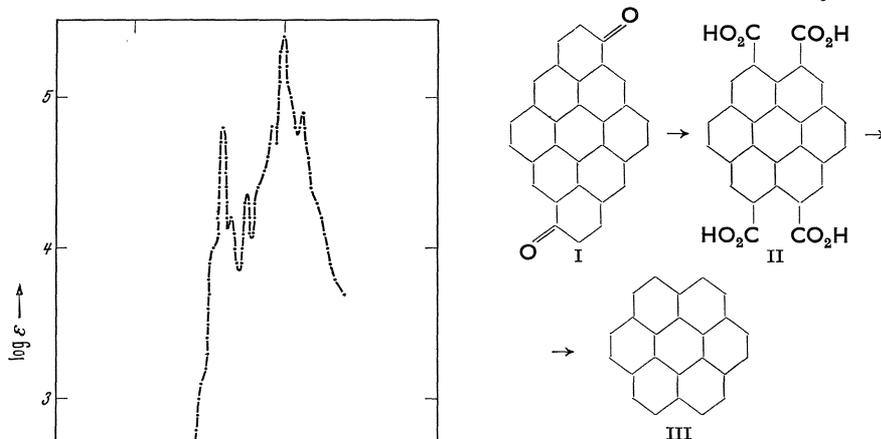
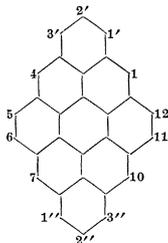


Abb. 54. Absorptionsspektrum des *Coronens* in Benzol, ab 3100 Å in Alkohol nach E. CLAR u. NEUHOFF: Privatmitteilung. Lage der Banden in Å: 4280, 4260, 4200; 4100, 4020, 3880; 3410, 3355, 3250 (in Benzol); 3018, 2900 (in Alkohol).

Eigenschaften. *Coronen* ist schwerlöslich, sublimiert in blaßgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 429 bis 430° (korr.) und zeigt in Lösung blaue Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte nicht, in der Wärme wird es sulfuriert.

Die obige Synthese hat jedoch ganz an praktischer Bedeutung verloren, seit es der I. G. Farbenindustrie A.-G.¹ gelungen ist, *Coronen* in reichlichen Mengen aus den Rückständen von der *Hydrierung* der *Steinkohlen* oder *Steinkohlenextrakte* zu gewinnen.

2.) 2.3, 8.9-Dibenz-coronen.

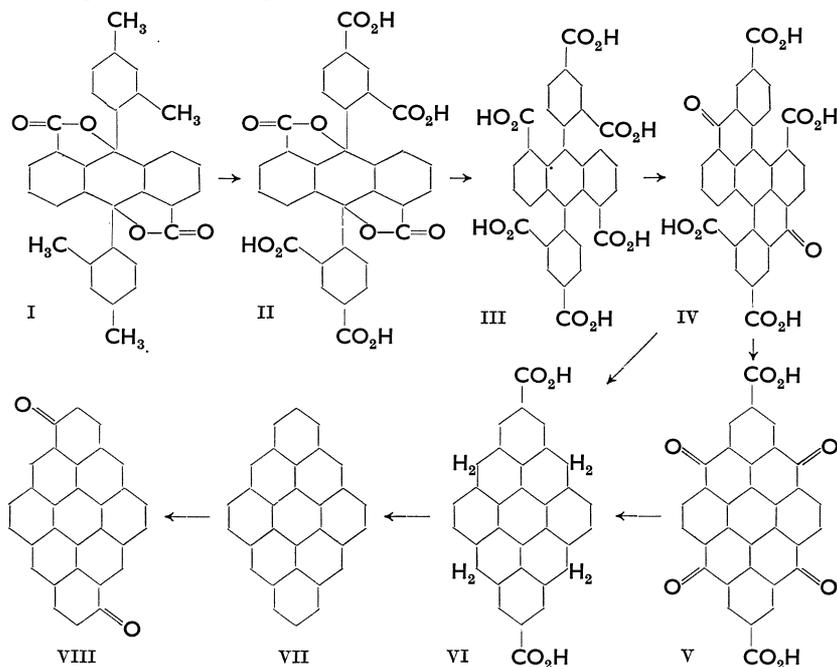


Nach SCHOLL und MEYER² bildet sich aus Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure-chlorid und m-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid

¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 470338 (1936); 497089 (1937); F. P. 816162 (1937); C. 1937 II, 3846; F. P. 49332 (1938); Belg. P. 427268 (1938); C. 1939 I, 3832; E. P. 510736 (1938).

² SCHOLL u. MEYER: B. 65, 902 (1932). — Vgl. SCHOLL, MEYER u. WINKLER: A. 494, 201 (1932).

neben einem isomeren Diketon das *Dilacton* I. Dieses wird in alkalischer Lösung mit Permanganat zur *Dilacton-tetracarbonsäure* II oxydiert,



welche mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor in siedendem Eisessig zur *Diphenyl-anthracen-hexacarbonsäure* III reduziert wird. Letztere geht mit Oleum bei 100° zweifachen Ringschluß zu IV und weiter mit Phosphorsäure und Phosphorpentoxyd bei 340—350° einen nochmaligen doppelten Ringschluß zu V ein.

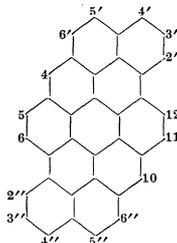
Mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor unter Druck wird IV unter gleichzeitigem Ringschluß zu einem *Tetrahydro-Derivat* von VI, und V zu einem *Dihydro-Derivat* von VI reduziert. Beide Reduktionsprodukte geben mit Natronkalk und Kupferpulver bei 500° *2,3, 8,9-Dibenz-coronen* VII.

Eigenschaften. *Dibenz-coronen* VII sublimiert in roten, smaragdgrün schillernden Nadeln, die mit organischen Lösungsmitteln rote, grün fluoreszierende, licht- und luftempfindliche Lösungen geben. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich zuerst violettblau, dann aber bald rot werdend unter Bildung des Chinons VIII. Die Lösungen des Dibenz-coronens geben mit Brom ein dunkelblaues Dibromid.

Dibenz-coronen-chinon VIII wird außer durch Schwefelsäure aus dem Kohlenwasserstoff auch noch durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäure in Eisessig erhalten. Es küpt mit blauer Farbe und krystallisiert aus Trichlorbenzol in roten, mikroskopischen Nadeln. Die Lösung ist rot und zeigt gelbe Fluorescenz. Nach den Erfahrungen bei der Oxydation des Pyrens wird man die Formulierung

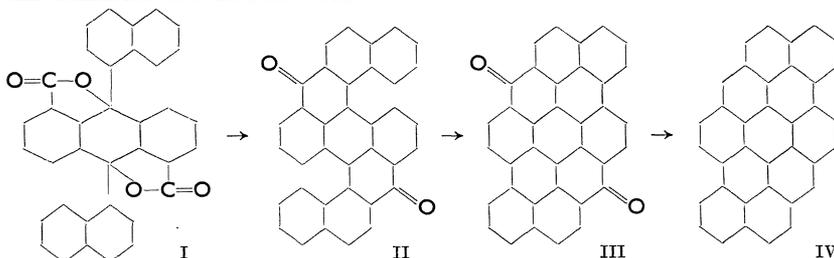
VIII von SCHOLL und MEYER nicht als die einzige Möglichkeit ansehen dürfen, man wird vielmehr an die Möglichkeit denken müssen, daß das Oxydationsprodukt des Dibenz-coronens ein *Gemisch* zweier *isomerer Chinone* ist.

3.) Dinaphtho-[1'.8'.7': 1.2.3], [1''.8''.7'': 7.8.9]-coronen.



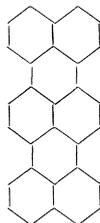
Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure-chlorid in Nitrobenzol reagiert mit Naphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Bildung des *Dilactons* I. Daneben bildet sich durch weitergehende Kondensation das *Dinaphtho-perylen-chinon* II¹. Bei höherer Temperatur geht die Reaktion bis zum *Dinaphtho-coronen-chinon* III. Dieses nicht näher beschriebene Chinon III reduzierten SCHOLL und MEYER² mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei 180—190° und dehydrierten den erhaltenen hydroaromatischen Kohlenwasserstoff durch Erhitzen mit Kupferpulver bei 500° zum *Dinaphtho-coronen* IV.

Eigenschaften. Es bildet aus Xylol rote, sublimierbare Nadeln. Die Lösung ist rot, fluoresciert grün und scheidet mit Bromdampf ein dunkelblaues Bromid aus.



VII. Kohlenwasserstoffe, die durch Verschmelzung von zwei Perylen-Ringsystemen entstanden sind.

1. Rhodacen und Chalkacen.

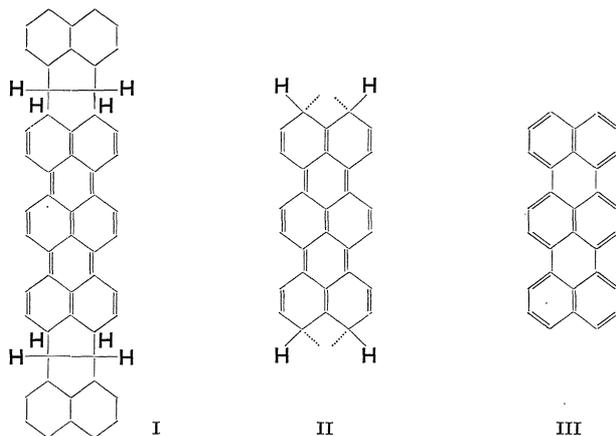


¹ SCHOLL, MEYER u. WINKLER: A. **494**, 220 (1932).

² SCHOLL u. MEYER: B. **67**, 1229 (1934).

Beim Leiten von Acenaphthen-Dampf im CO_2 -Strom durch ein rotglühendes Quarzrohr erhielt DZIEWOŃSKI¹ neben Acenaphthylen drei kondensierte Kohlenwasserstoffe, die als *Leukacen*, *Rhodacen* und *Chalkacen* bezeichnet wurden.

Das farblose, am leichtesten lösliche Leukacen I vom Schmelzpunkt $250\text{--}252^\circ$ bildet weiße, voluminöse, seidigglänzende Nadeln, die sich an der Luft hellrötlich färben. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich erst violettrot, dann grau violett und gibt mit Brom einen Niederschlag, der erst feurigrot ist und dann blau und schwarzviolett wird. Bei der Oxydation mit Chromsäure gibt Leukacen Naphthalsäure.



Da Leukacen beim Erhitzen in *Rhodacen* II und Acenaphthylen zerfällt, erteilt ihm DZIEWOŃSKI die Formel I. Man könnte aber auch an die Konstitution eines Additionsproduktes von 2 Mol. Acenaphthylen an *Rhodacen* denken, das nach dem Mechanismus einer *Diensynthese* entstanden ist, was bei einem Perylen-Derivat (s. S. 225, 259) näher liegend wäre.

Eigenschaften. *Rhodacen* II bildet dunkelviolette Krystalle mit grünlich metallischem Glanz, die bei $338\text{--}340^\circ$ schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure blauviolett lösen. Die violettrote, scharlachrot fluoreszierende Lösung in Benzol zeigt *Absorptionsbanden* bei 5700, 5265, 4910 und 4600 Å. Sie wird beim Kochen mit Maleinsäureanhydrid schnell entfärbt².

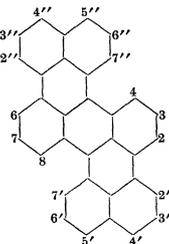
Chalkacen III entsteht aus *Rhodacen* II beim Kochen mit Nitrobenzol oder beim Belichten seiner Lösungen. Diese Reaktion wird von DZIEWOŃSKI l. c. mit dem Übergang der chinoiden Form II in die mehr benzoiden Form III gedeutet. Da dies aber der erste Fall wäre, in dem zwei elektronenisomere oder valenztautomere Formen als chemisch verschiedene Individuen existenzfähig sein würden, wird man diese Deutung zunächst nicht ohne Zurückhaltung aufnehmen können.

¹ DZIEWOŃSKI: B. **53**, 2173 (1920).

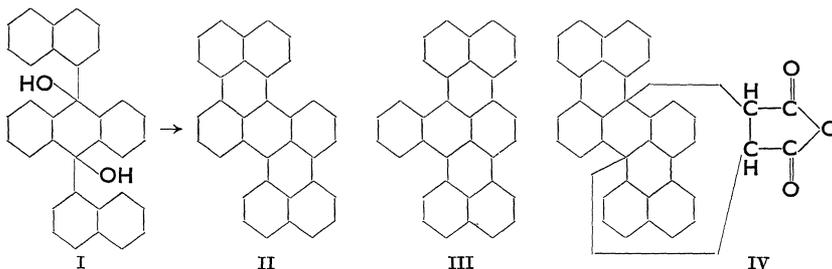
² Gemessen und beobachtet vom Verfasser an von Herrn DZIEWOŃSKI freundlichst überlassenen Proben.

Chalkacen krystallisiert in kupferroten Nadeln oder Tafeln vom Schmelzpunkt 358—360° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure kirschrot. In Benzol gelöst zeigt es gelbe Fluoreszenz und *Absorptionsbanden* bei 5480 (schwach), 4910 und 4600 Å¹. Da die letzten beiden Banden bereits im Spektrum des Rhodacens zu beobachten sind, ist es wahrscheinlich, daß dieses etwas Chalkacen enthält.

2.) 1.9, 5.10-Di-[*peri*-naphthylen]-anthracen.



E. CLAR und A. GUZZI² erhielten diesen Kohlenwasserstoff aus 9.10-Di-[α -naphthyl]-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen I beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 110°. Das Reaktionsgemisch muß aber eine Spur *Pyridin* enthalten, da sonst I sehr glatt in Naphthalin und Anthrachinon zerfällt.



Die Formel des 1.9, 5.10-Di-[*peri*-naphthylen]-anthracens II für das Kondensationsprodukt verdient den Vorzug vor III, da sich aus dem 1.4-Dimethyl-Derivat von I kein II ähnlicher Kohlenwasserstoff gewinnen ließ.

Eigenschaften. Di-[*peri*-naphthylen]-anthracen II krystallisiert aus Xylol in stark kupferglänzenden Blättchen oder Stäbchen, die beim Zerreiben ein schwarzes Pulver geben. Die Lösungen sind tief grünblau mit braunroter Fluoreszenz. Die Xylollösung des Kohlenwasserstoffes wird beim Erwärmen mit Maleinsäure-anhydrid schnell unter Bildung des farblosen Additionsproduktes IV entfärbt, das beim Erhitzen leicht wieder in seine Komponenten zerfällt. Di-[*peri*-naphthylen]-anthracen sintert im geschlossenen Schmelzpunktsrohr über 300°

¹ Gemessen vom Verfasser an von Herrn DZIEWOŃSKI freundlichst überlassenen Proben.

² CLAR, E., u. A. GUZZI: B. **65**, 1521 (1932).

schmilzt aber erst bei 580° unter Entwicklung eines violetten Dampfes. Seine Lösung in Benzol gibt mit Brom einen gelbgrünen Niederschlag,

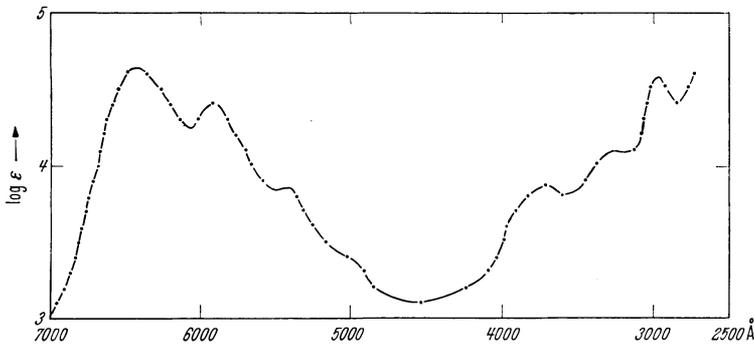


Abb. 55. Absorptionsspektrum des 1,9,5,10-Di-[peri-naphthylen]-anthracens in Benzol nach E. CLAR u. A. GUZZI: B. **65**, 1523 (1932). Lage der Banden in Å: 6430, 5910, 5440; 3720, 3270, 2960.

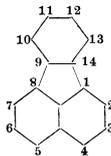
der beim Erwärmen wieder mit der grünblauen Farbe des Kohlenwasserstoffes in Lösung geht. Das Absorptionsspektrum des Di-*peri*-naphthylen-anthracens ist in Abb. 55 wiedergegeben.

C. Kondensierte Kohlenwasserstoffe aus sechsgliedrigen und fünfgliedrigen Ringen, in denen an kein C-Atom mehr wie 1 H-Atom gebunden ist.

I. Kohlenwasserstoffe, die einen fünfgliedrigen Ring enthalten.

1. Fluoranthen.

Idryl.



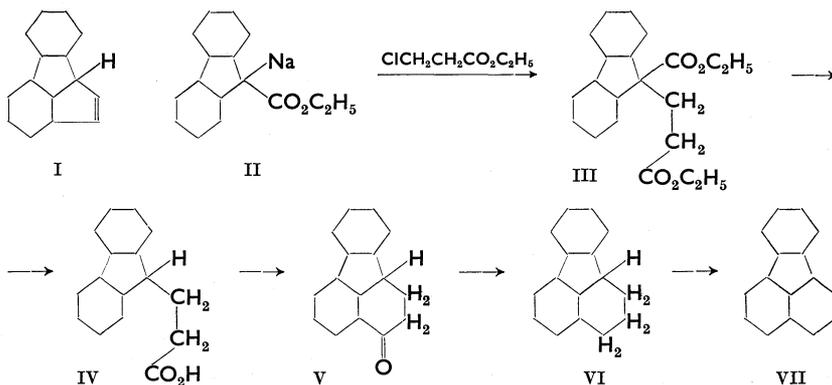
Fluoranthen ist schon seit vielen Jahren bekannt. Im *Steinkohlenteer* wurde es von FITTIG und GEBHARD¹ und im *Stupp* und *Stuppfett*, Nebenprodukten bei der Verhüttung der Quecksilbererze in *Idria*, von GOLDSCHMIEDT² aufgefunden. Nach der Einstellung des *Muffelofenbetriebes* in *Idria* stand den Chemikern auch nicht mehr das *Stuppfett* zur Verfügung, so daß viele Jahre nicht über Fluoranthen gearbeitet wurde. Die vom Anfang an unrichtige Formulierung I des Kohlen-

¹ FITTIG u. GEBHARD: B. **10**, 2141 (1877); A. **193**, 142 (1878). — FITTIG u. LIEPMANN: A. **200**, 3 (1880).

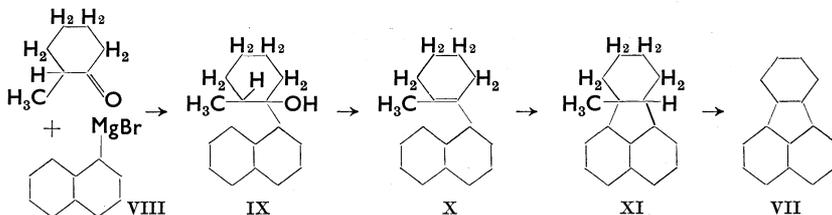
² GOLDSCHMIEDT, G.: B. **10**, 2028, 2141 (1877); Mh. Chem. **1**, 221 (1880). — G. GOLDSCHMIEDT u. M. V. SCHMIDT: Mh. Chem. **2**, 7 (1881).

wasserstoffes blieb daher unwidersprochen, bis J. VON BRAUN und E. ANTON¹ die erste Synthese des Fluoranthens durchführten.

V. BRAUN und ANTON brachten die Natriumverbindung des Fluoren-9-carbonsäure-esters II mit β -Chlorpropionsäure-ester zur Reaktion. Die Verseifung und Decarboxylierung des Reaktionsproduktes III gibt glatt β -9-Fluorenyl-propionsäure IV, die nach der Umwandlung in das Säurechlorid mit Aluminiumchlorid den Ringschluß zu 4-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-fluoranthen V eingeht. Die CLEMMENSEN-Reduktion von V liefert 1.2.3.4-Tetrahydro-fluoranthen VI, das durch Destillieren über rotglühendes Bleioxyd zum Fluoranthen VII dehydriert wird.



Nach einer anderen Synthese von J. W. COOK und C. A. LAWRENCE² wird 2-Methyl-cyclohexanon mit α -Naphthylmagnesiumbromid VIII umgesetzt. Das erhaltene Carbinol IX spaltet mit KHSO_4 Wasser ab unter Bildung von X, welches mit Aluminiumchlorid zum Ringschluß zu XI gebracht werden kann.



Ohne die Methylgruppe in X gelingt der Ringschluß nicht. Das Rohprodukt von XI gibt bei der Dehydrierung mit Selen bei $310\text{--}320^\circ$ in geringer Ausbeute Fluoranthen.

Aus Steinkohlenteer lassen sich neuerdings nach einem Verfahren von O. KRUBER³ große Mengen Fluoranthen gewinnen, indem eine neutrale Teerölfraktion vom Siedepunkt $370\text{--}390^\circ$ nach dem Verdünnen mit Lösungsbenzol bei 160° mit Natrium verrührt wird. Dabei nimmt

¹ BRAUN, J. VON und E. ANTON: B. **62**, 145 (1929).

² COOK, J. W., u. C. A. LAWRENCE: Soc. **1936**, 1431.

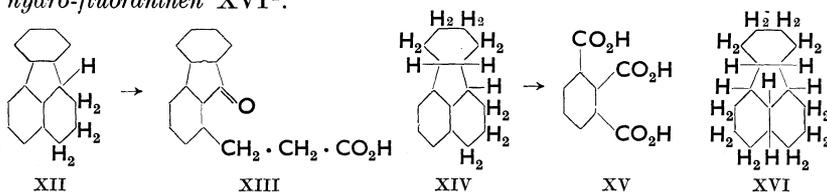
³ KRUBER, O.: B. **64**, 84 (1931).

Fluoranthen vier Atome Natrium auf unter Bildung einer unlöslichen Verbindung (anwesendes Pyren bleibt unverändert), die mit Wasser *Tetrahydrofluoranthen* gibt, welches auf verschiedene Weise zum Fluoranthen dehydriert werden kann.

Fluoranthen wird ferner bei der *destruktiven Hydrierung* von Steinkohlen¹.

Eigenschaften. *Fluoranthen* krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln oder Tafeln vom Schmelzpunkt 110°. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure grünblau und bildet mit alkoholischer Pikrinsäure ein gelbes, bei 184—185° schmelzendes Pikrat.

Hydrierung. Fluoranthen gibt mit Natrium in Alkohol *1.2.3.4-Tetrahydro-fluoranthen* XII², dessen Konstitution sich aus seiner Oxydierbarkeit zur *Fluorenon-propionsäure* XIII ergibt³. Bei weiterer Reduktion mit Wasserstoff und Nickel erhält man *Dekahydro-fluoranthen* XIV, welches zur *Hemimellithsäure* XV oxydierbar ist und dann *Perhydro-fluoranthen* XVI².



Substitutionsreaktionen. Die reaktionsfähigen C-Atome im Fluoranthen befinden sich in 4- und 12-Stellung, während im 1-Phenyl-naphthalin nur die 4-Stellung des Naphthalinrestes reagiert⁴.

In Chloroform gelöstes Fluoranthen bildet mit Chlor ein *Trichlorfluoranthen*⁵. Mit Brom in Schwefelkohlenstoff und etwas Phosphortribromid, unter Bestrahlung mit einer Quarzlampe, entsteht in der Hauptsache *4-Bromfluoranthen* neben *12-Bromfluoranthen*⁶. Mit 4 Atomen Brom erhält man ein *Dibromfluoranthen*^{5,6}. Brom in Eisessig liefert daneben noch ein *Tribromfluoranthen*⁵. Das Brom im 4-Bromfluoranthen ist durch Erhitzen mit CuCN gegen die CN-Gruppe austauschbar.

Die *Nitrierung* des Fluoranthens mit Salpetersäure in Eisessig ergibt *4-Nitro-* neben weniger *12-Nitrofluoranthen*⁶. Mit rauchender Salpetersäure bildet sich ein *Trinitrofluoranthen*⁷.

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird Fluoranthen in *Mono-* und *Disulfonsäuren* übergeführt^{6,8}. Bei der Kalischmelze gibt die Fluoranthendisulfonsäure *4.11-Dioxyfluoranthen*⁸. Mit Chlorsulfonsäure in

¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 435254 (1934); F. P. 781543 (1934); 45561 (1934); C. 1936 II, 3618.

² VON BRAUN, J., u. G. MANZ: B. 63, 2608 (1930). — Vgl. GOLDSCHMIEDT: Mh. Chem. 1, 225 (1880).

³ KRUBER, O.: B. 64, 84 (1931).

⁴ VON BRAUN, J., u. E. ANTON: B. 67, 1051 (1934).

⁵ GOLDSCHMIEDT, G.: Mh. Chem. 1, 222 (1880).

⁶ VON BRAUN, J., u. G. MANZ: A. 488, 111 (1931); 496, 170 (1932).

⁷ FITTIG u. GEBHARD: A. 193, 147 (1878).

⁸ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 575953 (1931); C. 1933 II, 134.

Chloroform wird Fluoranthren zu einem Gemisch von Monosulfonsäuren sulfuriert, aus dem sich über die Sulfochloride mit Äthylamin die *Äthylamide* gewinnen lassen, die durch Krystallisation getrennt werden können. Eines der beiden *Sulfoäthylamide* liefert mit Alkalicyanid dasselbe *Nitril*, das aus 4-Bromfluoranthren gewonnen werden kann¹. Reduktion des 4-Nitrofluoranthrens gibt *4-Amino-fluoranthren*, aus dem mit Salzsäure unter Druck *4-Oxyfluoranthren* entsteht¹.

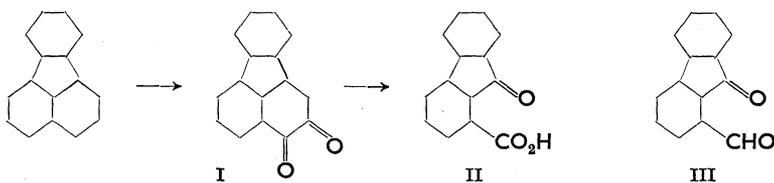
Das Verhalten des Fluoranthrens bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen *Reaktion* wurde ausführlich studiert. In Schwefelkohlenstoff wird mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid *Fluoranthren-12-carbonsäure* neben weniger *Fluoranthren-4-carbonsäure* und eine *Dicarbonsäure* erhalten. Die Trennung des Gemisches geschieht über die Ester bzw. Hydrazide².

Aus Benzoylchlorid, Fluoranthren und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bildet sich in der Hauptsache *12-Benzoyl-fluoranthren* neben weniger *4-Benzoyl-fluoranthren*. Trennung über die Oxime².

Die Einwirkung von Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid auf Fluoranthren in Schwefelkohlenstoff führt zu einem Gemisch von *12-* und *4-Fluoranthroylbenzoesäure*, das durch Krystallisation aus Chloroform getrennt werden kann^{2,3}. Der Ringschluß liefert Phthaloylfluoranthene, die ebenso wie die *Diphthaloyl-fluoranthene* auch in einer Operation gewonnen werden können^{2,3}.

4-Methyl-fluoranthren und *4-Phenyl-fluoranthren* können aus 4-Ketotetrahydrofluoranthren V und Methylmagnesiumjodid bzw. Phenylmagnesiumbromid und durch folgende Dehydrierung dargestellt werden. 4-Methyl-fluoranthren schmilzt bei 66°, das 4-Phenyl-fluoranthren bei 144°⁴.

Oxydation. *Fluoranthren* wird durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure zum *Fluoranthren-3.4-chinon* I (rote Nadeln vom Schmelzpunkt 188°) und weiter zur *Fluorenon-1-carbonsäure* II oxydiert⁵.



In Eisessig suspendiertes Fluoranthren gibt mit Ozon ein *Ozonid*, das bei der Zersetzung ein Gemisch von *Fluorenon-1-aldehyd* III und *Fluorenon-1-carbonsäure* II liefert. Die beiden Reaktionsprodukte werden mit Bisulfitlösung getrennt, die nur den Aldehyd löst⁶.

¹ VON BRAUN, J., u. G. MANZ: A. **488**, 111 (1931); **496**, 170 (1932).

² VON BRAUN, J., u. G. MANZ: A. **496**, 170 (1932).

³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 624918 (1932); C. **1936 I**, 3914; Tschech. P. 56604 (1935); C. **1937 II**, 2597; Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel: E. P. 468648 (1936); F. P. 816853 (1937); C. **1938 I**, 738.

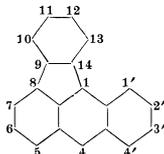
⁴ VON BRAUN, J., u. G. MANZ: B. **70**, 1603 (1937).

⁵ VON BRAUN, J., u. E. ANTON: B. **62**, 145 (1929). — Vgl. FITTIG u. GEBHARD: A. **193**, 148 (1878). — FITTIG u. LIEPMANN: A. **200**, 1 (1880).

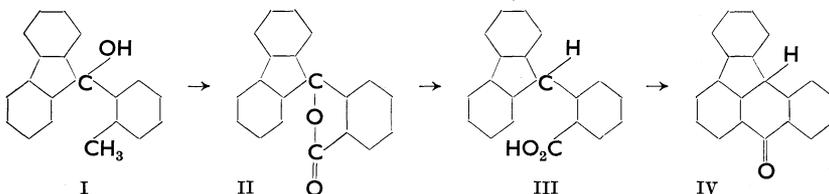
⁶ I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 817584 (1937); E. P. 472167 (1936); C. **1938 I**, 728.

Biochemische Wirkung. Fluoranthen besitzt *keine cancerogene Wirksamkeit*¹ und vermag auch das Wachstum von Impftumoren nicht zu hemmen².

2.) 2.3-Benz-fluoranthen.

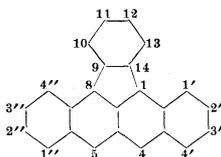


Der Kohlenwasserstoff selbst ist noch nicht bekannt. Ein Derivat haben R. WEISZ und E. KNAPP³ dargestellt. Fluorenon wird mit *o*-Tolyl-magnesiumbromid zum *Carbinol* I kondensiert, dessen Oxydation mit alkalischem Permanganat zum *Phalid* II führt. Letzteres wird zur Säure III reduziert, die mit Phosphorpenoxyd den Ringschluß zu IV eingeht.

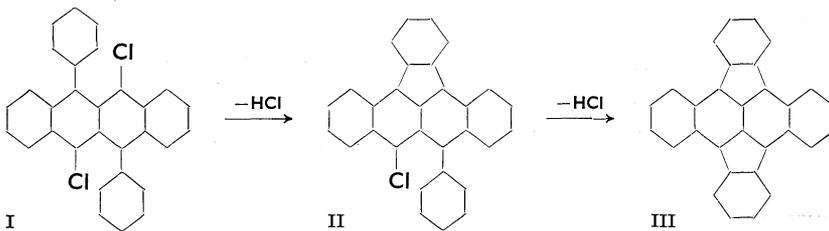


Das in gelbbraunen Prismen vom Schmelzpunkt 249° kristallisierende 1.9-(*o*-Phenylen)-anthron IV zeigt keine Neigung zur Enolisierung.

3.) 2.3, 6.7-Dibenz-fluoranthen.



Ein Abkömmling dieses Kohlenwasserstoffes entsteht, wenn aus 5.11-Diphenyl-6.12-dichlor-tetracen I durch Erhitzen auf 200° Chlorwasserstoff abgespalten wird. In siedendem Naphthalin oder mit



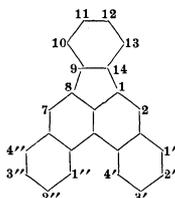
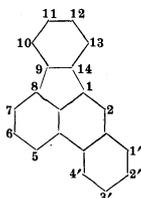
¹ DOMAGK, G.: *Medizin u. Chemie* **3**, 274 (1936).

² HADDOW, SCOTT u. SCOTT: *Proc. Roy. Soc. London (B)* **122**, 477 (1937).

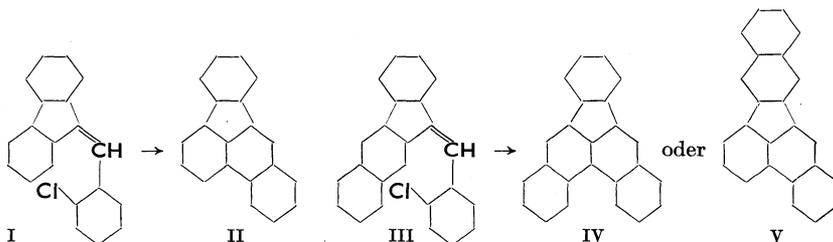
³ WEISZ, R., u. E. KNAPP: *Mh. Chem.* **61**, 61 (1932).

Kaliumhydroxyd bei 325—330° verliert das tiefviolette, in Lösung durch Luft und Licht leicht entfärbbare *5-Chlor-4-phenyl-2.3, 6.7-dibenz-fluoranthren* II nochmals Chlorwasserstoff unter Bildung von III (s. S. 281)¹.

4.) 3.4-Benz-fluoranthren und 3.4, 5.6-Dibenz-fluoranthren.

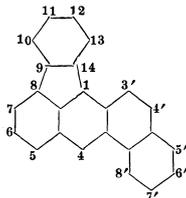
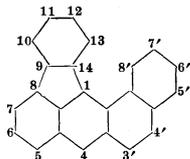


o-Chlorbenzaldehyd läßt sich mit Fluoren bzw. 2.3-Benz-fluoren zu I bzw. III kondensieren. Beide Reaktionsprodukte gehen beim Erhitzen mit Chinolin und Kaliumhydroxyd Ringschlüsse ein. Dabei kann aus I nur *3.4-Benz-fluoranthren* II entstehen, während für das Kondensationsprodukt aus III die Formulierungen IV und V möglich sind²: Wegen der größeren Reaktivität des Naphthalinrestes gegenüber der des Benzolrestes in III darf man wohl der Formel IV den Vorzug geben.



Eigenschaften und biochemisches Verhalten. *3.4-Benzfluoranthren* kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 167°. *Dibenzfluoranthren* IV oder V bildet farblose Nadeln, die bei 230—231° schmelzen. Beide Kohlenwasserstoffe zeigen *keine cancerogene Wirkung*³.

5.) Naphtho-[1'.2': 2.3]-fluoranthren und Naphtho-[2'.1': 2.3]-fluoranthren.

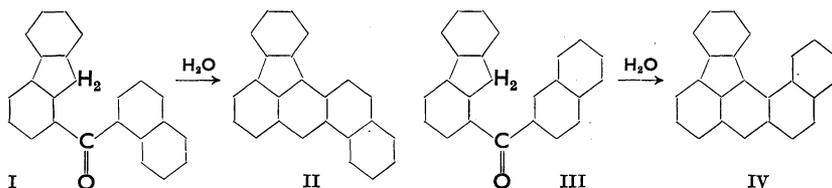


¹ DUFRAISSE, CH., R. BURET u. R. GIRARD: Bl. (4) **53**, 782 (1933).

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 459108 (1936); C. **1937** **II**, 2262; F. P. 807704 (1936); C. **1937** **I**, 5053.

³ DOMAGK, G.: Medizin u. Chemie **3**, 274 (1936).

Bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen *Reaktion* zwischen Fluoren-1-carbonsäurechlorid (aus Fluorenon-1-carbonsäure s. S. 272) und Naphthalin erhielten FIESER und SELIGMAN¹ ein Gemisch der beiden Ketone I und III. I bildet sich überwiegend, wenn die Reaktion bei niedriger Temperatur in Schwefelkohlenstoff ausgeführt wird, während mehr III bei höherer Temperatur in Tetrachloräthan oder Nitrobenzol entsteht. Bei der Pyrolyse unter Abspaltung von Wasser gibt I *Naphtho*-[2'.1':2.3]-*fluoranthen* II und III gibt *Naphtho*-[1'.2':2.3]-*fluoranthen* IV. Das Keton I wird allein erhalten, wenn Fluoren-1-carbonsäurechlorid mit α -Naphthyl-magnesiumbromid zur Reaktion gebracht wird.

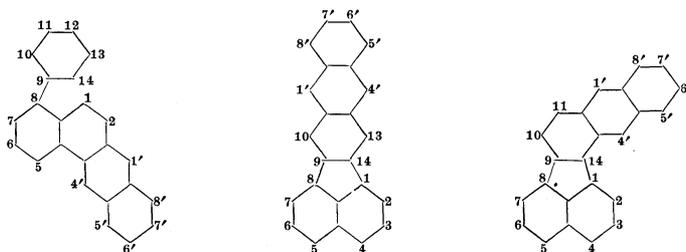


Eigenschaften und biochemisches Verhalten. *Naphtho*-[1'.2':2.3]-*fluoranthen* IV krystallisiert aus Benzol-Äther in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179° (korr.). Sein Pikrat bildet carminrote Nadeln, die bei 181—182° (korr.) schmelzen.

Naphtho-[2'.1':2.3]-*fluoranthen* II, gelbe Nadeln aus Benzol, schmilzt bei 181—181,3° (korr.) und bildet ein in ziegelroten Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Schmelzpunkt 174,5—175,5° (korr.).

Naphtho-[2'.1':2.3]-*fluoranthen* II, das wegen seiner Verwandtschaft mit Cholanthren auch als 15.16-Benzdehydrocholanthren bezeichnet wird, ist *schwach cancerogen wirksam*².

6.) Naphtho-[2'.3':3.4]-fluoranthen, Naphtho-[2'.3':11.12]-fluoranthen, Naphtho-[2'.3':12.13]-fluoranthen und Dinaphtho-fluoranthene.



Wie bereits erwähnt, kondensiert sich Fluoranthen mit Aluminiumchlorid und Phthalanhydrid zu *12-Fluoranthoylbenzoessäure* III und *4-Fluoranthoylbenzoessäure* I³ (s. S. 272). Letztere gibt beim Ringschluß

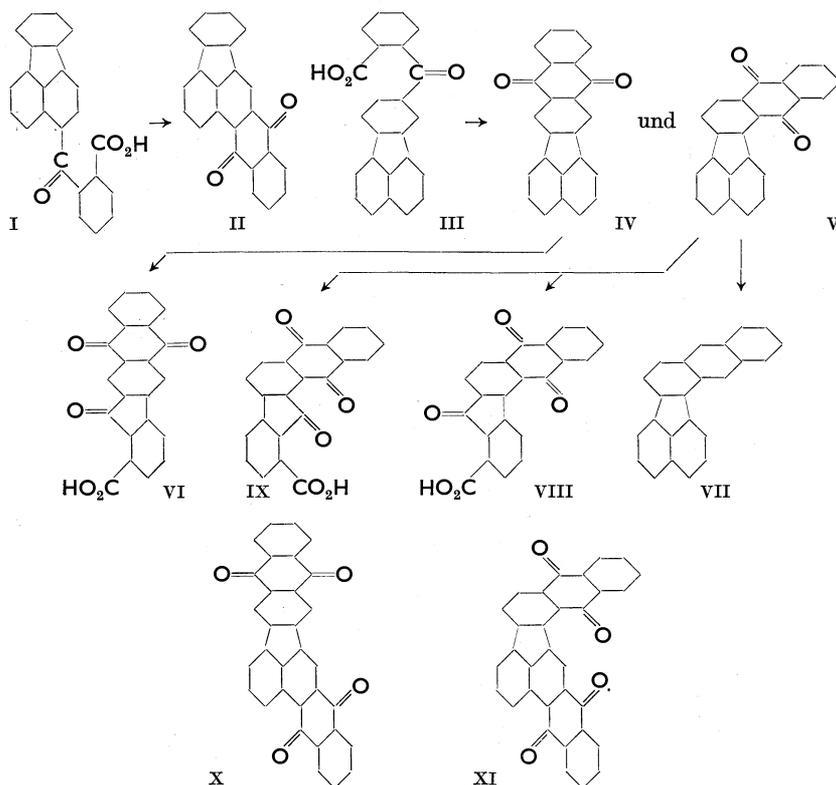
¹ FIESER u. SELIGMAN: Am. Soc. **57**, 2174 (1935).

² FIESER, FIESER, HERSHBERG, NEWMAN, SELIGMAN u. SHEAR: Amer. J. Cancer **29**, 260 (1937).

³ VON BRAUN, J., u. G. MANZ: A. **496**, 170 (1932); DRP. 624918 (1932); C. **1936 I**, 3914.

mit Schwefelsäure bei 95° *3.4-Phthaloyl-fluoranthren* II. Dieses Chinon, das noch nicht zum Grundkohlenwasserstoff reduziert worden ist, bildet aus Nitrobenzol gelbe sublimierbare Krystalle vom Schmelzpunkt $328\text{--}331^\circ$, die mit alkalischem Hydrosulfit eine blauviolette Küpe geben.

12-Fluoranthoylbenzoesäure III gibt mit Thionylchlorid das Säurechlorid, das beim Erhitzen in Trichlorbenzol Ringschluß in zwei Richtungen zu IV und V eingeht, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden können.



11.12-Phthaloyl-fluoranthren IV, rote Krystalle aus Eisessig, schmilzt bei 228° , löst sich in konzentrierter Schwefelsäure tiefviolett und gibt mit alkalischem Hydrosulfit eine violette Küpe. Bei der Oxydation mit Chromsäure wird es zur *2.3-Phthaloyl-fluorenon-5-carbonsäure* VI abgebaut, die sich zu *2.3-Phthaloyl-fluorenon* decarboxyliert läßt.

12.13-Phthaloyl-fluoranthren V, aus Benzol goldgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt $332\text{--}333^\circ$, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure tiefblau und gibt mit alkalischem Hydrosulfit eine blaue Küpe. Mit Chromsäure in Eisessig oder mit Kaliumpermanganat tritt oxydativer Abbau zu VIII und IX ein, die zu einem Gemisch von *1.2-* und *3.4-Phthaloyl-fluorenon* decarboxyliert werden können.

12.13-*Phthaloyl-fluoranthen* V wird durch Zinkstaubdestillation im Vakuum zum gelben *Naphtho*-[2'.3':12.13]-*fluoranthen* VII reduziert, das bei 290—291° schmilzt und in Lösung eine stark blaugrüne Fluoreszenz zeigt.

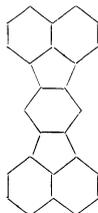
Beim Erhitzen von Fluoranthen mit überschüssigem Phthalanhydrid bildet sich ein Kondensationsprodukt mit 2 Mol Phthalanhydrid, das aber nach den Erfahrungen bei der Bildung der Monophthaloyl-fluoranthene kaum einheitlich sein dürfte, sondern ein Gemisch von X und XI sein dürfte. Es wird als ein braunes, krystallines Pulver beschrieben, das Baumwolle aus blauer Küpe rötlichgelb färbt¹.

Durch Kondensation von Fluoranthen mit Naphthalin-2.3-dicarbon-säure-anhydrid und Aluminiumchlorid läßt sich über eine Ketonsäure ein *Naphthaloyl*-(2.3)-*fluoranthen* darstellen. Auch hier wird man mit einer Mischung zweier Chinone rechnen müssen. Das Kondensationsprodukt bildet gelbe Nadeln, die über 300° schmelzen².

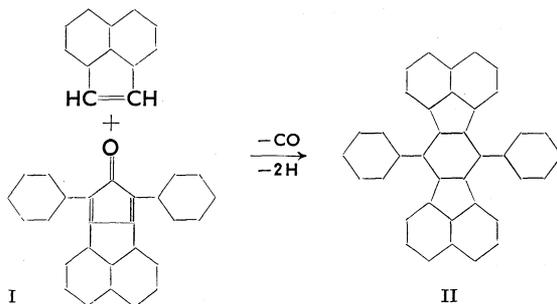
II. Kohlenwasserstoffe, die zwei fünfgliedrige Ringe enthalten.

1.) 11.12-[*peri*-Naphthylen]-fluoranthen.

Di-[*naphthylen*-(1.8)]-*benzol*.



Von diesem einfachen Kohlenwasserstoff mit zwei fünfgliedrigen Ringen ist nur ein Diphenyl-Derivat bekannt. Es wird nach DILTHEY, HENKELS und SCHAEFER³ aus Acecyclon und Acenaphthylen I durch Diensynthese erhalten.



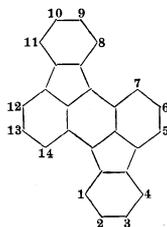
¹ Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel: E. P. 468 648 (1936); F. P. 816 853 (1937); C. 1938 I, 738.

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 624 918 (1932); C. 1936 I, 3914.

³ DILTHEY, HENKELS u. SCHAEFER: B. 71, 974 (1938).

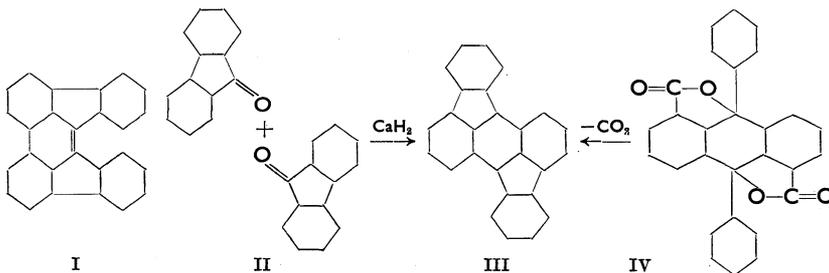
Das Kondensationsprodukt II bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 403°, die sich schwer mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen.

2.) Rubicen.



Bei der Destillation von Diphensäure mit Kalk erhielt FITTIG¹ einen roten Kohlenwasserstoff, den PUMMERER² als Rubicen bezeichnete, für den er die Zusammensetzung C₂₄H₁₄ fand und die Konstitutionsformel I aufstellte. Diese Formel gewann scheinbar an Wahrscheinlichkeit, als DZIEWOŃSKI und SUSZKO³ Rubicen durch Pyrolyse von Fluoren gewinnen konnten. Diese Pyrolyse des Fluorens führte dann A. ECKERT⁴ auch am glühenden Platindraht durch.

Die richtige Konstitutionsformel III ergab sich aber erst aus der einfachen Synthese des Rubicens aus Fluorenon II mit Calciumhydrid nach W. SCHLENK und M. KARPLUS⁵:



Später zeigten dann SCHOLL und MEYER⁶, daß *Rubicen* neben 9.10-Diphenyl-anthracen bei der Zinkstaubdestillation von 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-9.10-dioxy-anthracen-1.5-dicarbonsäure-dilacton IV entsteht.

Eigenschaften. *Rubicen* krystallisiert in roten Nadeln vom Schmelzpunkt 306° (unkorr.). Seine Lösungen fluorescieren gelb. Konzentrierte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen mit rötlichbrauner Farbe. Beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig bildet sich eine grünblau fluorescierende Lösung. Brom gibt ein braunrotes Substitutionsprodukt. In Nitro-

¹ FITTIG u. OSTERMAYER: A. **166**, 373 (1873). — FITTIG u. SCHMITZ: A. **193**, 117 (1878).

² PUMMERER: B. **45**, 294 (1912); **58**, 1806 (1925).

³ DZIEWOŃSKI u. SUSZKO: Bull. Acad. polon. Sci. Lettres **1921**, Sept.; C. **1923 I**, 528; B. **58**, 2544 (1925).

⁴ ECKERT, A.: J. pr. (2) **121**, 278 (1929).

⁵ SCHLENK, W., u. M. KARPLUS: B. **61**, 1675 (1928).

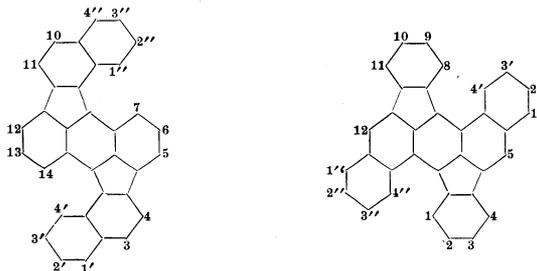
⁶ SCHOLL u. MEYER: B. **65**, 926 (1932).

benzol gelöstes Rubicen wird mit Aluminiumchlorid erst grün, dann violett-schwarz.

Hydrierung. Die *Hydrierung* des Rubicens wurde von J. VON BRAUN¹ untersucht. Mit Natrium und Amylalkohol wird eine *Perhydro-Verbindung* erhalten, die bei der Destillation, aber auch schon beim Erwärmen mit sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln 12 H-Atome verliert und in einen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{28}$ übergeht, für den angenommen wird, daß er durch Dehydrierung der dem Anthracenrest aufgepfropften Phenylenreste des Rubicens entstanden sei. Bei der Hydrierung mit Nickel und Wasserstoff unter Druck entstehen neben Perhydro-rubicen die Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{34}$ und $C_{26}H_{28}$.

Derivate. Auch einige Abkömmlinge des Rubicens sind beschrieben worden². So bildet Rubicen mit Schwefelsäuremonohydrat eine rote *Sulfonsäure*, die als Farbstoff verwendet werden kann. Mit Hydrosulfit entsteht daraus ein schwarzer Farbstoff. Beim Nitrieren des Rubicens wird eine *Dinitro-Verbindung* und daraus mit Na_2S eine *Diamino-Verbindung* gewonnen, die beim Sulfurieren einen graublauen Farbstoff bildet. Mit Phthalanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Chlorbenzol kann Rubicen zweimal kondensiert werden. Die sich bildende rote *Diketonsäure* hat ebenfalls Farbstoffeigenschaften. Weitere Kondensationen wurden unter Verwendung von *o*-Chlorphthalanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid durchgeführt.

3.) 1.2, 8.9-Dibenz-rubicen und 6.7, 13.14-Dibenz-rubicen.



Wird 9.10-Di- α -naphthyl-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen-1.5-dicarbonsäure-dilacton I im Vakuum im Wasserstoffstrom über Zinkstaub destilliert, so erhält man nach SCHOLL und MEYER³ 1.2, 8.9-Dibenz-rubicen II. Es kristallisiert in kleinen braunschwarzen Nadeln, zeigt in roter Lösung gelbe Fluoreszenz und löst sich nicht in kalter konzentrierter Schwefelsäure.

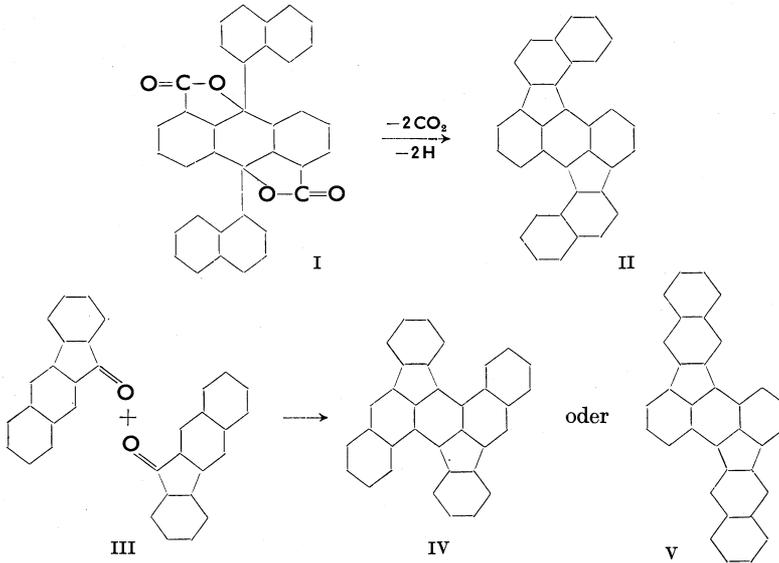
Wie bei der Rubicen-Synthese von SCHLENK und KARPLUS vom Fluoren ausgegangen wird, so läßt sich aus 2.3-Benz-fluoren III mit

¹ VON BRAUN, J.: B. **67**, 214 (1934). — Vgl. DZIEWOŃSKI u. SUSZKO: Roczniki Chem. **1921**, 409.

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 655 649 (1936); 656 554 (1936); C. **1938 I**, 4538. — DZIEWOŃSKI u. SUSZKO: Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres **1921**, Jan./Dez.; C. **1923 I**, 528.

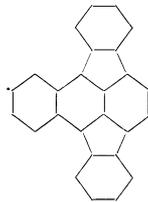
³ SCHOLL u. MEYER: B. **67**, 1229 (1934).

Calciumhydrid ein *Dibenz-rubicen* gewinnen, das die Formel IV oder V haben kann. Wegen der größeren Reaktionsfähigkeit des Naphthalin-

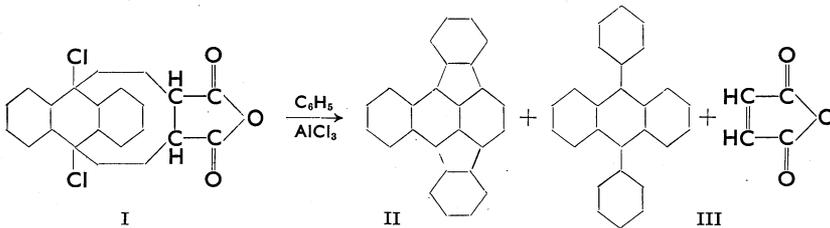


restes in III wird man Formel IV den Vorzug geben können. Der Schmelzpunkt dieses *Dibenzrubicens* wird mit 310° angegeben. Seine *Sulfonsäure* färbt gelbstichiger als die des *Rubicens*¹.

4.) Iso-rubicen.



Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid und Benzol auf das Additionsprodukt von Maleinsäureanhydrid und 9.10-Dichlor-anthracen I bildet sich nach E. CLAR² neben 9.10-Diphenylanthracen III als



¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 655 649 (1936); C. 1938 I, 4538.

² CLAR, E.: B. 64, 2194 (1931).

Hauptprodukt in wechselnden Mengen ein Kohlenwasserstoff, der dem *Rubicen* ähnlich, aber nicht mit ihm identisch ist. Er hat wahrscheinlich die Formel II.

Eigenschaften. *Isorubicen* krystallisiert aus Eisessig-Nitrobenzol in glänzenden tiefroten Nadeln vom Schmelzpunkt 335°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich erst braun, beim Erwärmen grün und dann

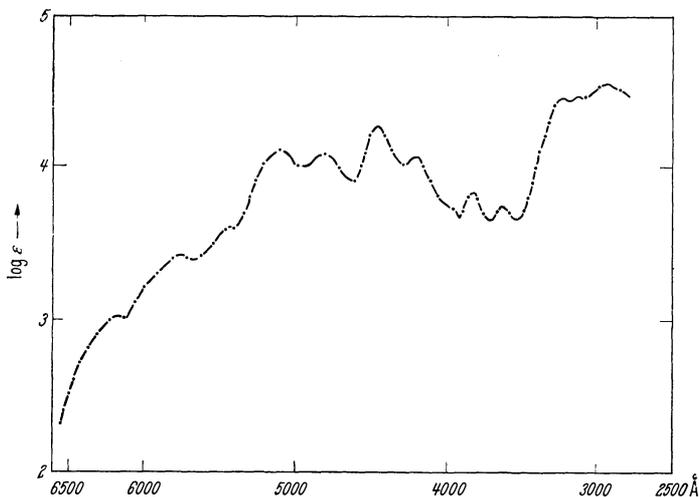
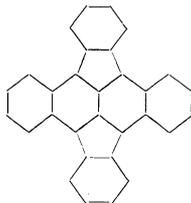


Abb. 56. Absorptionsspektrum des *Iso-rubicens* in Benzol nach E. CLAR: Privatmitteilung. Lage der Banden in Å: 6200, 5760, 5460; 5130, 4810; 4460, 4210, 4000; 3830, 3630; 3240, 3120, 2940.

in violettblau übergehend. In Nitrobenzol gelöstes *Isorubicen* gibt mit Aluminiumchlorid eine tiefgrüne Färbung, die beim Erhitzen grünblau wird. Das *Absorptionsspektrum* des *Isorubicens* ist in Abb. 56 wiedergegeben.

5.) 5.6, 11.12-Di-*o*-phenylen-tetracen.

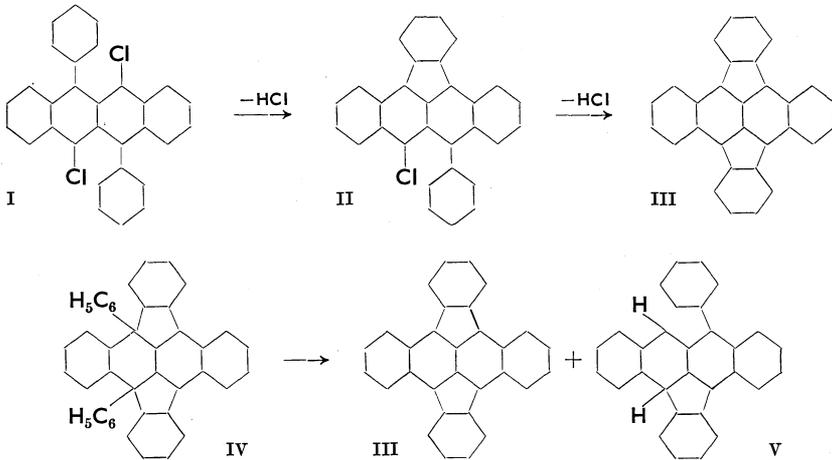
Diphenylen-ruben.



5.11-Diphenyl-6.12-dichlor-tetracen I spaltet nach CH. DUFRAISSE, R. BURET und R. GIRARD¹ beim Erhitzen auf 200° Chlorwasserstoff ab und kondensiert sich zu 5-Chlor-4-phenyl-2.3, 6.7-dibenz-fluoranthren II. Diese tiefviolette, in Lösung an Luft und Licht leicht entfärbbare Ver-

¹ DUFRAISSE, CH., R. BURET, u. R. GIRARD: Bl. (4) 53, 272 (1933).

bindung verliert in siedendem Naphthalin oder mit Kaliumhydroxyd bei 325—330° nochmals Chlorwasserstoff und bildet *5.6, 11.12-Di-o-phenylen-tetracen* III¹.

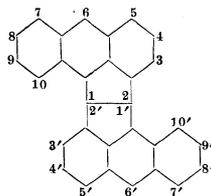


III entsteht auch neben seinem *Dihydroderivat* V, wenn *Dehydrorubren* IV (s. S. 174) in Äther mit Natrium behandelt wird. Dabei werden anscheinend die beiden Phenylreste als Phenylnatrium abgespalten².

Eigenschaften und Reaktionen. *5.6, 11.12-Di-o-phenylen-tetracen* III kristallisiert aus Xylol in blauen Nadeln vom Schmelzpunkt 465°. Seine blauen Lösungen werden an Licht und Luft gelbbraun unter Bildung eines farblosen und eines orangeroten Stoffes. III kann mit Eisessig und Eisen zum farblosen *Dihydro-Derivat* V reduziert werden. Dessen Lösung in Benzol ist auch gegen Luft und Licht empfindlich, verliert ihre Fluorescenz und wird bräunlich.

Einige der hier beschriebenen Verbindungen wurden früher anders formuliert. Einen Überblick über diese Änderungen bringt eine Arbeit von CH. DUFRAISSE³.

6.) Aceanthreno-[2'.1': 1.2]-aceanthren.

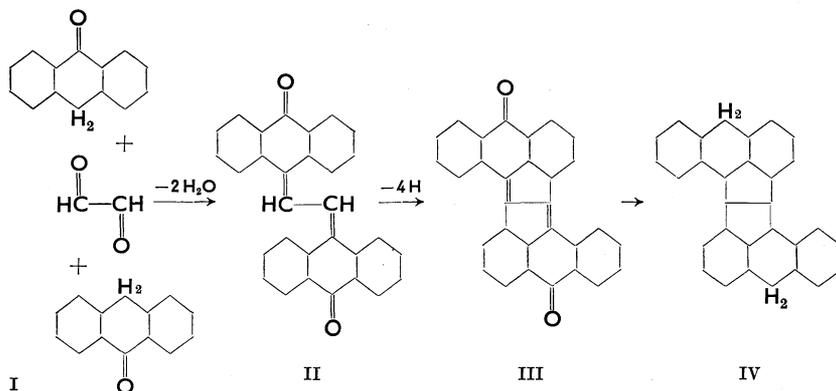


¹ DUFRAISSE u. GIRARD: Bl. (5) **1**, 1359 (1934).

² BADOUCHE, M.: A. ch. (10) **20**, 200 (1933).

³ DUFRAISSE, CH.: Bl. (5) **3**, 1857 (1936).

Nach einer Patentschrift der I G. Farbenindustrie A.G.¹ und einer Arbeit von E. CLAR² läßt sich Anthron I in Eisessig mit Glyoxalsulfat bzw. mit Chloral und Zinnchlorür zu α - β -Bis-(9.9'-anthronyliden)-äthan II kondensieren. Dieses geht mit Aluminiumchlorid in Gegenwart von Oxydations- und Verdünnungsmitteln³ oder beim Erhitzen seiner Lösung in Nitrobenzol mit Benzoylchlorid oder anderen Säurechloriden⁴ einen doppelten Ringschluß zu Aceanthrono-[2'.1'.1.2]-aceanthron III ein.



Eigenschaften. Aus dem Chinon III wird das Aceanthreno-[2'.1'.1.2]-aceanthren IV durch *Zinkstaubschmelze* erhalten. Es kristallisiert in schwach gelbgrünen Nadeln vom Schmelzpunkt 349° (unkorr.). In organischen Lösungsmitteln löst es sich schwer mit stark blauer Fluorescenz. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz aufgenommen. Nach Formel IV sollten sich noch zwei H-Atome dehydrieren lassen, was aber bisher noch nicht gelungen ist. Der so entstehende Kohlenwasserstoff müßte zwischen den beiden fünfgliedrigen Ringen eine Doppelbindung haben. Anscheinend sind solche Verbindungen nicht existenzfähig.

Aceanthrono-[2'.1'.1.2]-aceanthron III kristallisiert aus Nitrobenzol in tiefbraunen Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure violett lösen. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine gelblichbraune Küpe, aus der Baumwolle kräftig rotbraun gefärbt wird. Von dem Farbstoff sind eine Anzahl Derivate bekannt geworden^{5,6}.

¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 453 768 (1925). — Vgl. C. 1928 I, 420.

² CLAR, E.: B. 72, 2134 (1939); Tschech. Patentanmeldung P. 264—35 (1935), übertragen an die I. G. Farbenindustrie A.-G.

³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 576 466 (1931); 550 712 (1930); C. 1932 II, 783; C. 1933 II, 791.

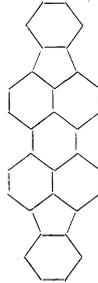
⁴ CLAR, E.: B. 72, 2134 (1939); Tschech. Patentanmeldung P. 4858—35 (1935), übertragen an die I. G. Farbenindustrie A.-G.

⁵ I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 644 782 (1927); C. 1929 I, 580. — DRP. 550 712 (1930); C. 1932 II, 783. — DRP. 589 639 (1932); C. 1934 I, 1890. — CLAR, E.: Tschech. Patentanmeldung P. 4858—35 (1935).

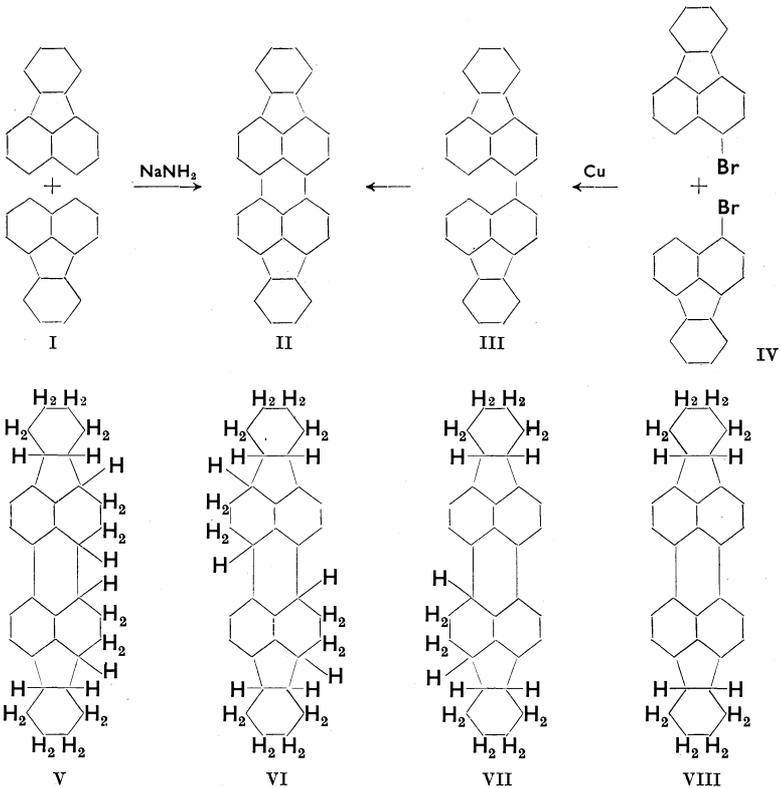
⁶ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 589 639 (1932); 611 512 (1933); C. 1934 I, 1890; C. 1935 II, 282.

7.) Periflanthen.

Di-peri-fluoranthenylen.



Während Natriumamid sonst zur Einführung der Aminogruppe in Ringsysteme dient, bewirkt es beim *Fluoranthen* I, wie J. VON BRAUN und G. MANZ¹ fanden, eine Kondensation zu dem *Perylen-Derivat* II, das den Namen *Periflanthen* erhalten hat. Es läßt sich auch auf dieselbe Weise aus *4.4'-Difluoranthyl* III gewinnen, wodurch seine Konstitution bewiesen wird. III kann aus 4-Bromfluoranthen IV mit Kupferpulver



¹ VON BRAUN, J., u. G. MANZ: B. **70**, 1603 (1937).

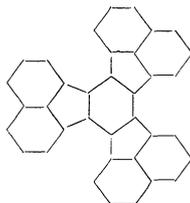
dargestellt werden. Mit diesem Bildungsmechanismus steht in Übereinstimmung, daß 4-Methylfluoranthren oder 4-Phenylfluoranthren mit Natriumamid keine entsprechenden Periflanthene geben.

Eigenschaften und Hydrierung. *Periflanthen* ist sehr schwerlöslich und scheidet sich aus Trichlorbenzol in tiefroten, kupferglänzenden Krystallen ab, die bis 360° nicht schmelzen. Bei der Hydrierung mit Wasserstoff und Nickel in Dekalin nimmt es 16 Mol. H₂ auf unter Bildung zweier Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung C₃₂H₃₆, denen wahrscheinlich die Formeln V und VI zukommen. Beide verlieren beim Umkrystallisieren aus Benzol in Gegenwart von Luft vier H-Atome und gehen in die Verbindung C₃₂H₃₂ (Formel VII) über. Letztere kann neben C₃₂H₂₈ auch durch direkte Hydrierung unter milderen Bedingungen erhalten werden. Wird VII mit Selen vorsichtig dehydriert, so entsteht ebenfalls ein Kohlenwasserstoff C₃₂H₂₈, dem die Formel VIII zukommen mag.

Mit konzentrierter Schwefelsäure bei 100° gibt *Periflanthen* einen bordeauxroten Farbstoff und mit Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid einen dunkelvioletten Küpenfarbstoff.

III. Kohlenwasserstoffe, die drei fünfgliedrige Ringe enthalten.

1.) Dekacyclen.



Dekacyclen II wurde zuerst von DZIEWOŃSKI¹ durch Erhitzen von Acenaphthen I mit Schwefel neben anderen Produkten gewonnen. Es bildet sich ferner, wenn die Dehydrierung des Acenaphthens mit Bleioxyd vorgenommen wird². Im letzteren Fall entsteht auch *Fluorocyclen* III, das beim thermischen Zerfall neben anderen Produkten *Dekacyclen* liefert³. Es wird ferner beim Erhitzen von Acenaphthylen oder Polyacenaphthylen erhalten⁴.

Eigenschaften. *Dekacyclen* II scheidet sich aus Xylol oder Nitrobenzol in gelben, goldglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 387° aus. Es ist schwer löslich und zeigt in Lösung eine grünliche Fluorescenz. In rauchender Schwefelsäure löst es sich dunkelbraun-grün.

Bei der *Hydrierung* mit Wasserstoff und Nickel in Dekalin nimmt Dekacyclen 30 H-Atome auf und bildet *Trisdekahydro-dekacyclen*, C₃₆H₄₈. Die 30 H-Atome dürften auf die Naphthalinreste in Formel II verteilt sein, denn bei der Oxydation mit Salpetersäure unter Druck ent-

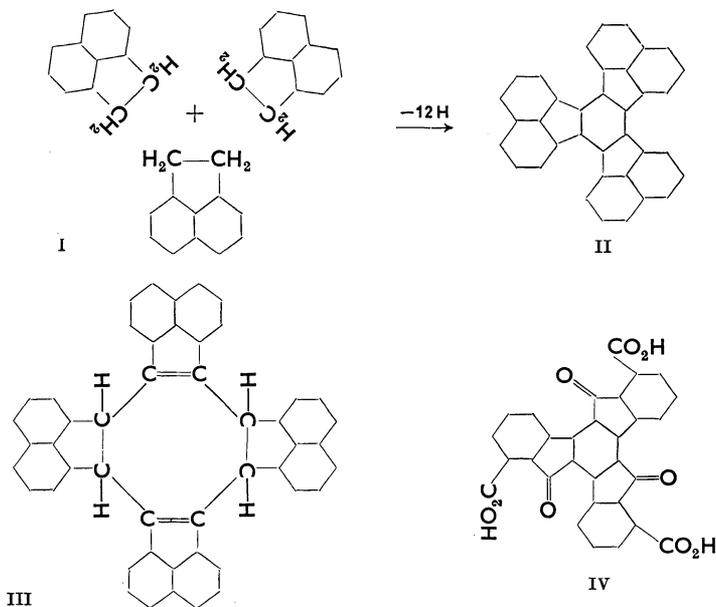
¹ DZIEWOŃSKI: B. **36**, 962 (1903). — Vgl. REHLÄNDER: B. **36**, 1586 (1903).

² DZIEWOŃSKI u. SUKNAROWSKI: B. **51**, 460 (1918).

³ DZIEWOŃSKI u. GIZLER: Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A, **1937**, 441.

⁴ DZIEWOŃSKI u. LEYKO: B. **47**, 1686 (1914).

steht *Mellitsäure*. Bei der partiellen Dehydrierung mit Schwefel tritt vollständige Dehydrierung eines der drei Dekalin-Reste ein, unter Bildung von $C_{36}H_{38}$. Wird die Hydrierung durch einen geringen Schwefelgehalt abgebremst, so läßt sich der Kohlenwasserstoff $C_{36}H_{30}$ fassen, der wahrscheinlich an Stelle der drei Naphthalinreste in Formel II drei Tetralinreste enthält¹.



Bei der *Oxydation* mit Chromsäure gibt Dekacyclen *Tribenzoylenbenzoltricarbonsäure* (wahrscheinlich IV)². Die Einwirkung von Chlor auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Dekacyclen führt zum *Enneachlordekacyclen*³. Brom gibt unter gleichen Bedingungen *Tribromdekacyclen*³. Mit verdünnter Salpetersäure entsteht *Trinitrodekacyclen*³. Mit Pikrinsäure wird ein *Pikrat* gebildet³. *Hexanitrodekacyclen* wird mit Salpetersäure D 1.5 bei 20° erhalten⁴. Die Sulfurierung des Dekacyclens liefert eine *Trisulfonsäure*, die mit Phosphorpentachlorid über das Sulfochlorid *Tri- und Tetrachlordekacyclen* liefert. Aus der Trisulfonsäure wird mit schmelzendem Kaliumhydroxyd ein *Trioxydekacyclen* erhalten, das mit Chromsäure zu IV abgebaut wird⁵.

Aus Dekacyclen und einigen seiner Verbindungen lassen sich Schwefel-farbstoffe gewinnen^{4,6}. Ein *Tribenzyldekacyclen* wird aus 4-Benzyl-acenaphthen mit Schwefel bei 210—245° erhalten⁷.

¹ VON BRAUN, J.: B. **67**, 214 (1934). ² DZIEWOŃSKI: B. **46**, 2158 (1913).

³ DZIEWOŃSKI: B. **36**, 3772 (1903).

⁴ I. G. Farbenindustrie A.-G.: Schwz. P. 198892 (1937); C. **1939 I**, 1074.

⁵ DZIEWOŃSKI u. POCHWALSKI: Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres **1925**, 165.

⁶ I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 799342 (1935); C. **1936 II**, 3602; F. P. 799356 (1935); C. **1937 I**, 1800; DRP. 693862 (1936); C. **1940 II**, 2384.

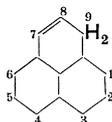
⁷ DZIEWOŃSKI u. DOTTA: Bl. (3) **31**, 930 (1904).

D. Kondensierte Kohlenwasserstoffe aus sechsgliedrigen Ringen, in denen ein C-Atom mit zwei H-Atomen verbunden ist.

In diesem Abschnitt dieses Buches sollen nun noch einige Kohlenwasserstoffe behandelt werden, die man nicht eigentlich als aromatische bezeichnen kann, deren Keto-Derivate, die Benzanthrone, aber für den Aufbau höherer Ringsysteme von großer Bedeutung sind. Die Benzanthrone einschließlich des *peri-Naphthindenons* zeigen ein so eigentümliches Verhalten, daß sie als besondere Klasse von kondensierten Ringverbindungen behandelt werden müssen. Sie sind weder Ketone (wie das Fluorenon) noch Chinone, obwohl sie mit letzteren manche Ähnlichkeit haben. Man könnte sie vielleicht am ehesten als „Halbchinone“ von „Halbaromaten“ ansprechen.

1.) *peri-Naphthinden.*

Phenalin. Benznaphten. Perinaphthen.



Bei der Oxydation des Pyrens erhielten BAMBERGER und PHILIP¹ neben den Pyrenchinonen auch „*Pyrensäure*“, d. h. *peri-Naphthindenon-3.4-dicarbonensäure* I, deren Bariumsalz bei der trockenen Destillation *peri-Naphthindenon* („*Pyrenketon*“) II liefert. *peri-Naphthindenon* kann auch durch Anwendung der Benzanthron-Synthese auf α - oder β -Naphthol gewonnen werden². Die Ausbeuten werden dabei sehr erhöht, wenn außer Naphthol, Glycerin und Schwefelsäure noch ein Oxydationsmittel, besonders technisches nitrobenzolsulfonsaures Natrium, hinzugefügt wird³.

Die Reduktion des *peri-Naphthindenons* nach dem Verfahren der Zinkstaubschmelze liefert neben *Peropyren* in der Hauptsache *1.8-Trimethylen-naphthalin* IV⁴. Die katalytische Hydrierung mit Cu-Chromit und Wasserstoff ergibt neben dem Alkohol V ebenfalls IV. *Trimethylen-naphthalin* IV kann auch aus dem Bariumsalz der *Trimethylen-naphthalindicarbonensäure* III, die durch Reduktion von I darstellbar ist, durch trockene Destillation gewonnen werden⁵.

¹ BAMBERGER u. PHILIP: A. **240**, 154 (1887). — Vgl. VOLLMANN, BECKER, CORELL u. STREECK: A. **531**, 7 (1937).

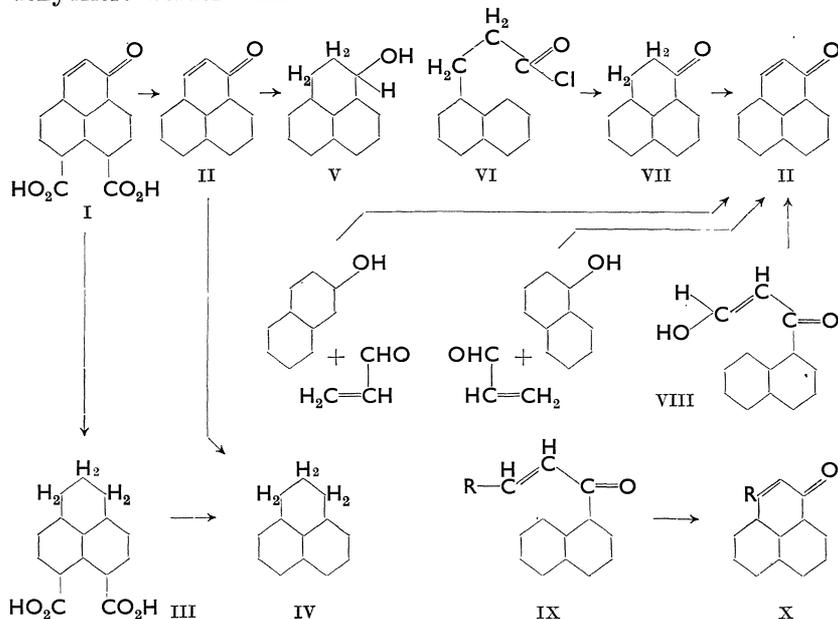
² Bad.: DRP. 283066 (1913).

³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 614940 (1932); C. **1935 II**, 3832. — Vgl. SILBERMANN u. BARKOW: Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. **7** (69), 1733 (1937); C. **1938 I**, 588.

⁴ CLAR, E.: Privatmitteilung und S. 249. — FIESER u. HERSHBERG: Am. Soc. **60**, 1658 (1938).

⁵ LANGSTEIN: Mh. Chem. **31**, 867 (1910).

Von mehreren Autoren ist der Ringschluß des 1-Naphthyl- β -propionsäure-chlorides VI mit Aluminiumchlorid durchgeführt worden. Dabei bildet sich zuerst das 7,8-Dihydro-peri-naphthindenon VII, das zu II dehydriert werden kann¹.



Das Oxymethylen-keton VIII wird mit Schwefelsäure zu II kondensiert. Dabei können die H-Atome in der Seitenkette durch andere Gruppen ersetzt sein². Ungesättigte Ketone nach Formel IX ringschließen leicht mit Aluminiumchlorid. Dabei kann die Darstellung des Ketons ($R = C_6H_5$), z. B. aus Naphthalin und Cinnamoylchlorid, mit dem Ringschluß vereinigt werden³. Eine ähnliche Reaktion findet zwischen Maleinsäureanhydrid und Naphthalin statt (XI \rightarrow XIII)⁴.

Auf einem etwas längeren Weg haben J. v. BRAUN und J. REUTTER⁵ Trimethylen-naphthalin synthetisiert. α -Tetralon wird mit Brom-essigester und Zink zu XIV umgesetzt. Dann erfolgt Wasserabspaltung zu XV und Reduktion zu XVI⁶. Der Ester von XVI wird mit Natrium und Alkohol zum Alkohol XVII reduziert, dessen OH-Gruppe erst über Br durch $-CN$ ersetzt und dieses zur Säure XVIII verseift wird. Der

¹ MAYER, FR., u. A. SIEGLITZ: B. **55**, 1835 (1922). — J. VON BRAUN, G. MANZ u. E. REINSCH: A. **468**, 277 (1929). — J. W. COOK u. C. L. HEWETT: Soc. **1934**, 365. — G. DARZENS u. A. LÉVY: C. r. **201**, 902 (1935). — KOELSCH: Am. Soc. **58**, 1326 (1936).

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 489571 (1926); 490358 (1926); C. **1930 II**, 468.

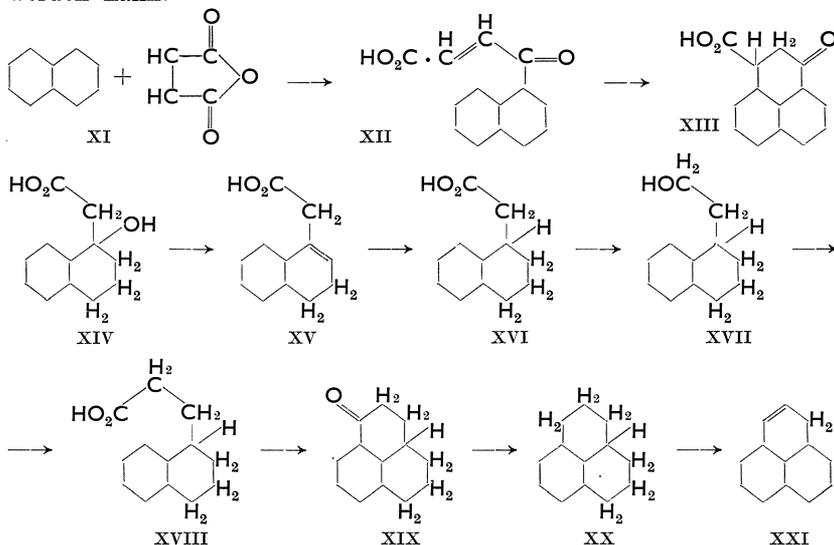
³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 491089 (1926); C. **1930 II**, 469.

⁴ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 554879 (1926); C. **1932 II**, 2238.

⁵ VON BRAUN, J., u. J. REUTTER: B. **59**, 1922 (1926).

⁶ VON BRAUN, J., H. GRUBER u. G. KIRSCHBAUM: B. **55**, 3664 (1922).

Ringschluß mit Aluminiumchlorid führt zum Keton XIX, das sich nach Clemmensen zu XX reduzieren läßt. Über die Dehydrierung von XX zu *peri*-Naphthinden XXI sind noch keine genauen Angaben gemacht worden, so daß dieser Kohlenwasserstoff hier noch nicht beschrieben werden kann.



Das *Dihydroderivat* des *peri*-Naphthindens, das *1.8-Trimethylen-naphthalin* IV, krystallisiert aus verdünntem Methanol oder Eisessig in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt $65,1\text{--}65,4^\circ$, die sich an der Luft verfärben. Mit Pikrinsäure bildet es ein in orangeroten Nadeln krystallisierendes, bei $150\text{--}151^\circ$ schmelzendes *Pikrat*, mit *Trinitrobenzol* verbindet es sich zu langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt $160\text{--}161^\circ$.

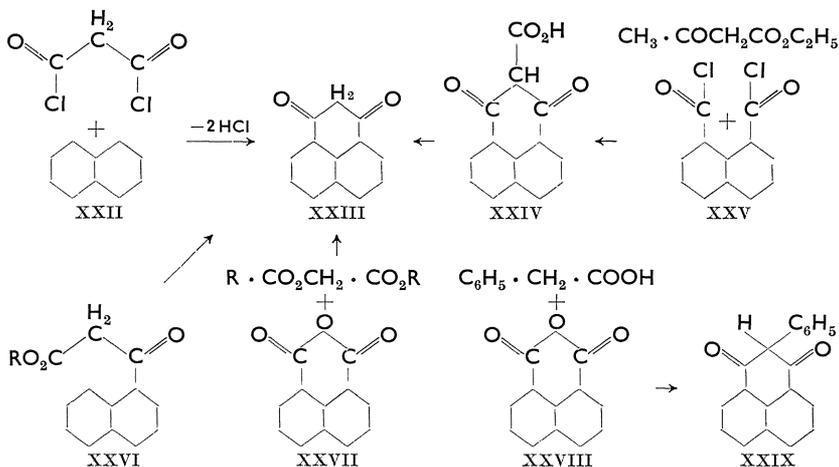
Bei der Darstellung des *peri*-Naphthindenons II aus Naphthol ist neuerdings an Stelle von Schwefelsäure wasserfreie Flußsäure mit Erfolg verwendet worden, wobei aber Glycerin durch Acrolein ersetzt wird¹. *peri*-Naphthindenon krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 156° . In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich gelb mit intensiv grüner Fluoreszenz. Auch in konzentrierter Salzsäure ist es löslich und wird beim Verdünnen unverändert ausgefällt. *peri*-Naphthindenon ähnelt in vieler Beziehung dem Benzanthron. Wie dieses verbindet es sich mit Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid, Eisenchlorid, Ferrocyanwasserstoffsäure und Überchlorsäure². Mit Brom oder Jod bildet es vor der Substitution tieffarbige „*Vorverbindungen*“³. Bei der Kalischmelze entstehen violettrote Farbstoffe (Peropyrenchinone s. S. 250).

¹ E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co., übertragen von V. WEINMAYR: A. P. 2145905 (1937); C. 1939 II, 230. — CALCOTT, TINKER u. WEINMAYR: Am. Soc. 61, 949 (1939).

² SILBERMANN u. BARKOW: Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. 7 (69) 1733 (1937); C. 1938 I, 588.

³ BRASS u. CLAR: B. 72, 1882 (1939).

Nach fast allen den im voranstehenden beschriebenen Synthesen des *peri*-Naphthindenons sind auch seine Derivate darstellbar¹. Durch direkte Einwirkung sind nur *Halogenderivate* erhalten worden. So entsteht mit Brom in Eisessig ein *2-Brom-peri-naphthindenon*, dessen weitere Bromierung *2.6-Dibrom-peri-naphthindenon* gibt. Höher halogenierte Abkömmlinge bilden sich in Nitrobenzol mit Brom, Eisenpulver und Jod, beim Kochen mit Brom und Jod oder mit Phosphorhalogenen, Sulfurylchlorid oder Phosgen².



peri-Naphthindandion **XXIII**, das auch als *7-Oxy-peri-naphthindenon-(9)* aufgefaßt werden kann, läßt sich aus Naphthalin, Malonylchlorid und Aluminiumchlorid darstellen (**XXII** \rightarrow **XXIII**)³. Es bildet sich ferner aus Naphthalylchlorid und Na-Acetessigester **XXV**, die Carbonsäure **XXIV** wird beim Erwärmen mit wäßriger Lauge decarboxyliert zu **XXIII**⁴. α -Naphthoylessigester **XXVI** wird durch Schwefelsäure zu **XXIII** kondensiert⁵.

Naphthalsäure-anhydrid, Malonsäure-ester **XXVII** und Chlorzink geben ebenfalls *peri*-Naphthindandion⁶. In ähnlicher Weise läßt sich *8-Phenyl-peri-naphthindandion* **XIX** aus Naphthalsäureanhydrid, Phenylelessigsäure **XXVIII** und Kaliumacetat gewinnen⁷.

peri-Naphthindandion bildet gelbe Prismen, die sich bei etwa 265° zersetzen. Bei der Oxydation mit seleniger Säure in Nitrobenzol tritt

¹ Vgl. auch I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 823 261 (1937); C. **1938 I**, 3539. — KLYNE u. R. ROBINSON: Soc. **1938**, 1991.

² General Aniline Works, Inc.: A. P. 2145 051 (1937); C. **1939 I**, 4685.

³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 729 191 (1932); C. **1933 II**, 783. — BLACK, SHAW u. WALKER: Soc. **1931**, 272.

⁴ SUSZKO u. SZYCH: Roczniki Chem. **17**, 111 (1937); C. **1937 II**, 221.

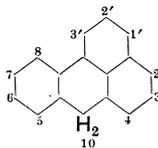
⁵ WOJAK: B. **71**, 1102 (1938).

⁶ ERRERA: Gazz. chim. ital. **41 I**, 191 (1911). — Vgl. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel: Schwz. P. 199 450 (1937); C. **1939 I**, 2873; F. P. 843 424 (1938); A. P. 2163 110 (1938); C. **1939 II**, 3346.

⁷ KOELSCH u. ROSENWALD: Am. Soc. **59**, 2166 (1937).

unter Ringverengung Oxydation zum *Acenaphthenchinon* ein¹. Der Äthyläther der Enolform, das *7-Äthoxy-peri-naphthinden* regiert mit GRIGNARD-Verbindungen wie Benzanthron unter 1.4-Addition^{2,3}. Es sind auch einige *Alkyl-peri-naphthindandione* dargestellt worden⁴.

2.) Benzanthren.



Für die Darstellung des *Benzanthrens* kommt fast nur die Reduktion des *Benzanthrons* in Frage, weshalb zuerst dessen Synthesen besprochen werden sollen. Benzanthron wurde von BALLY⁵ durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Anthrachinon gewonnen. Die Reaktion, die auch mit Anthracen ausgeführt werden kann, gelingt nach BALLY und SCHOLL⁶ aber am besten, wenn Anthron oder Oxanthron verwendet werden. Aber auch Anthrachinon liefert gute Ergebnisse, wenn ein Reduktionsmittel, z. B. Anilinsulfat (Bildung von Chinolin) zugesetzt wird. Man kann auch so verfahren, daß man Anthrachinon in schwefelsaurer Lösung mit Kupferpulver, Zink oder Aluminiumpulver teilweise reduziert und dann unter Erwärmen Glycerin zusetzt⁷. Als Reaktionsmechanismus nahmen BALLY und SCHOLL⁸ eine Wasserabspaltung zwischen den *meso*-H-Atomen des Anthrons und dem Carbonyl-O-Atom des aus Glycerin und Schwefelsäure entstehenden Acroleins zu I an. MEERWEIN⁹ konnte aber aus Benzyliden-malonsäure-ester und Anthron das Kondensationsprodukt III fassen und ist der Meinung, daß auch beim Acrolein primär eine Addition an die Doppelbindung zu IV stattfindet. Eine weitere Stütze für diese Auffassung erbrachten ALLEN und OVERBAUGH¹⁰ durch Isolierung des Kondensationsproduktes V aus Anthron, Vinylphenylketon und 70proz. Schwefelsäure. Es bildet bei weiterer Einwirkung *1'-Phenyl-benzanthron* VI, das auch aus Anthron und Zimtaldehyd gewonnen werden kann^{10,11}. Im letzteren Falle kann aber das Zwischenprodukt VII gefaßt werden, das anzeigt, daß in diesem Falle primär Wasserabspaltung zwischen Anthron-H-Atomen und Aldehyd-Carbonyl-O-Atom stattgefunden hat. Wie F. G. BADDER und

¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 729 191 (1932); C. **1933 II**, 783.

² KOELSCH u. ROSENWALD: Am. Soc. **59**, 2166 (1937).

³ KOELSCH u. ROSENWALD: J. org. Chemistry **3**, 462 (1938).

⁴ WOJAK: B. **71**, 1102 (1938). — FREUND u. FLEISCHER: A. **373**, 317 (1910).

⁵ BALLY: B. **38**, 194 (1905). — Bad.: DRP. 176 018, 176 019 (1904).

⁶ BALLY u. SCHOLL: B. **44**, 1656 (1911).

⁷ E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.: A. P. 1 601 319 (1924); 1 626 392 (1920); C. **1927 II**, 2572.

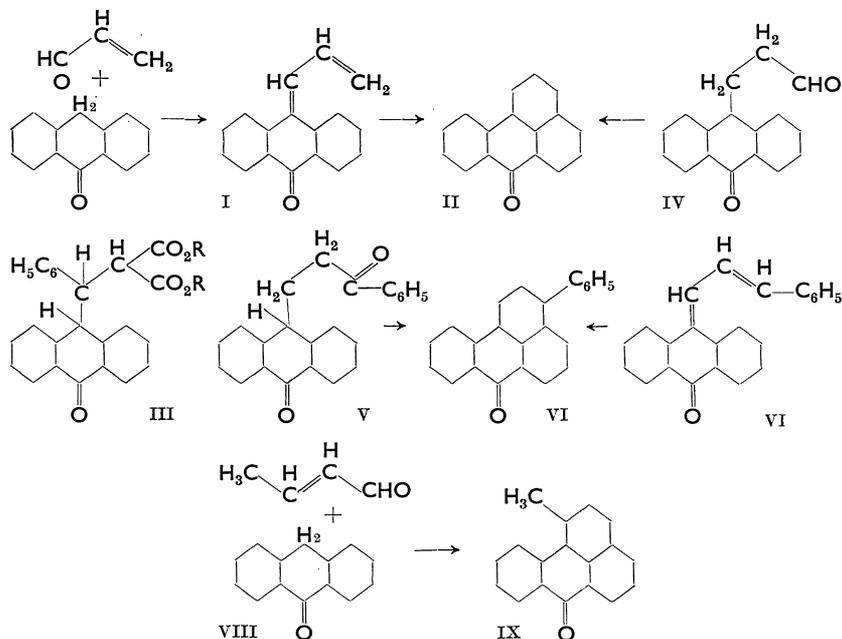
⁸ BALLY u. SCHOLL: B. **44**, 1656 (1911).

⁹ MEERWEIN: J. pr. **97**, 284 (1918).

¹⁰ ALLEN u. OVERBAUGH: Am. Soc. **57**, 1322 (1935).

¹¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 297 129 (1927); C. **1929 I**, 447. — GRASSELLI DYESTUFF CORP.: A. P. 1 713 571 (1926); C. **1929 II**, 1073.

F. L. WARREN¹ fanden, ist dies aber der einzige Fall, denn Crotonaldehyd und Anthron VIII geben *3'-Methylbenzanthron* IX, dessen Konstitution durch Synthese auf anderem Weg sichergestellt wurde.



Die Benzanthron-Synthese durch Einwirkung ungesättigter Aldehyde, Ketone oder Säuren auf Anthron ist weiter Anwendung fähig, und eine große Anzahl Benzanthron-Derivate ist auf diese Weise dargestellt worden².

J. S. TURSKI und R. PRAGIEROWA³ gewannen Benzanthron aus Phenanthrenchinon, Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von Ferrosulfat als Reduktionsmittel (X → II). SCHOLL und SEER⁴ stellten Benzanthron durch Erwärmen von 1-Benzoyl-naphthalin mit Aluminiumchlorid her (XII → II). So große Bedeutung die Methode bei ähnlichen Ringschlüssen erlangt hat, konnte sie doch hier nicht die Methode von BALLY und SCHOLL verdrängen. In manchen Fällen findet beim Ringschluß mit Aluminiumchlorid eine Wanderung von Substituenten statt. So ergeben *o*- und *m*-Toluylnaphthalin XVI bzw. XVIII nach FR. MAYER, E. FLECKENSTEIN und H. GÜNTHER⁵ dasselbe *6-Methylbenzanthron* XVII. Ebenso wird sowohl aus 1-Methyl-4-benzoylnaph-

¹ BADDAR, F. G., u. F. L. WARREN: Soc. **1939**, 944.

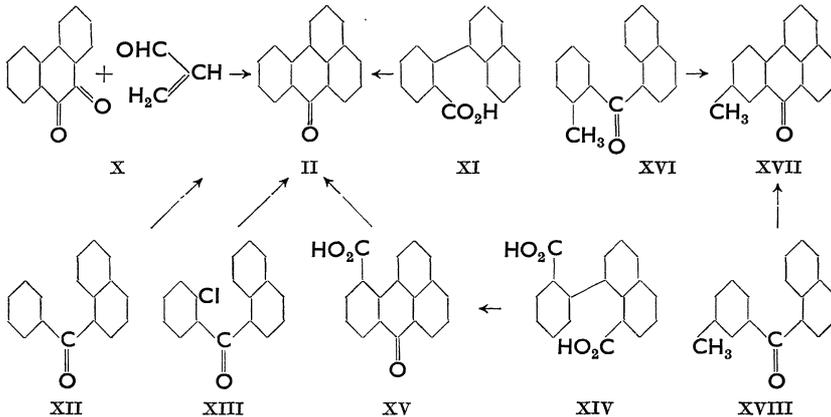
² I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 631995 (1927); C. **1928 I**, 2210; DRP. 488608 (1926); C. **1930 II**, 3860; DRP. 552269 (1927); C. **1932 II**, 2736.

³ TURSKI, J. S., u. R. PRAGIEROWA: Przemysl Chemiczny **13**, 33; C. **1929 I**, 1692.

⁴ SCHOLL u. SEER: A. **394**, 111 (1912); Mh. Chem. **33**, 1 (1912). — SCHOLL: DRP. 239671 (1910).

⁵ MAYER, FR., E. FLECKENSTEIN u. H. GÜNTHER: B. **63**, 1464 (1930). — Vgl. FIESER u. MARTIN: Am. Soc. **58**, 1443 (1936).

thalin als auch aus 2-Methyl-1-benzoyl-naphthalin *2-Methylbenzanthron* erhalten¹. Aus *o*-Chlorbenzoyl-naphthalin XIII spaltet sich mit Alkalien Chlorwasserstoff ab unter Bildung von Benzanthron (XIII → II)². Eine Wanderung von Gruppen findet dabei anscheinend nicht statt. SCHAARSCHMIDT³ erhielt Benzanthron durch Ringschluß von 1-(*o*-Carboxyphenyl)-naphthalin XI mit Schwefelsäure. In ähnlicher Weise läßt sich die Dicarbonsäure XIV zur *Benzanthron-8-carbonsäure* XV kondensieren, die zu Benzanthron decarboxyliert werden kann⁴.



Eine neue Benzanthron-Synthese, die insbesondere zur Darstellung von Derivaten und höheren Benzologen dienen kann, wurde unabhängig voneinander von der I. G. Farbenindustrie A.G.⁵ und E. CLAR⁶ ausgearbeitet. Sie ist eine Diensynthese zwischen Methylenanthronen und Verbindungen mit reaktionsfähigen Doppelbindungen in offener oder chinonider Bindung (s. a. S. 304, 309, 310, 311). Im Falle der Einwirkung von Maleinsäureanhydrid auf Methylenanthron XIX in Eisessig läßt sich das *Zwischenprodukt* XX fassen, das beim Erhitzen mit Nitrobenzol oder Schwefelsäure unter Bildung von *Benzanthron-1'.2'-dicarbonsäureanhydrid* XXI zerfällt⁷.

Bei der Synthese von Benzanthron-Derivaten unter Verwendung von Aluminiumchlorid bei höherer Temperatur finden nicht nur bisweilen Wanderungen und Abspaltungen von Gruppen statt, es kommt auch vor, daß der Ringschluß nicht unter Bildung eines sechsgliedrigen, sondern eines fünfgliedrigen Ringes zu einem *Fluoren-Derivat* eintritt.

¹ MAYER, FR., E. FLECKENSTEIN u. H. GÜNTHER: B. **63**, 1464 (1930). — Vgl. FIESER u. MARTIN: Am. Soc. **58**, 1443 (1936).

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 629806 (1926); C. **1928 I**, 2459.

³ SCHAARSCHMIDT: B. **50**, 294 (1917). — SCHAARSCHMIDT u. GEORGEACOPOL: B. **50**, 1082 (1917).

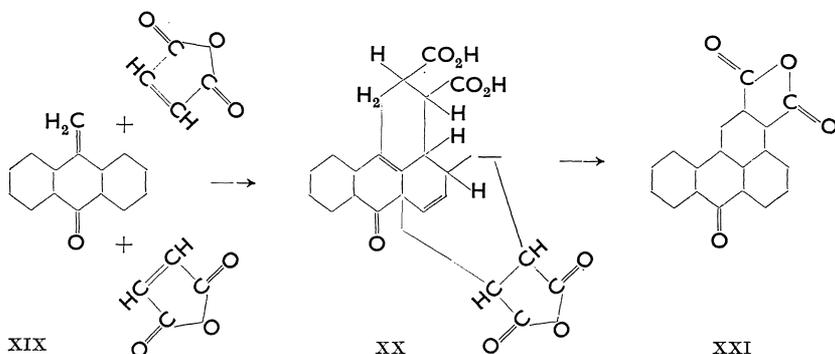
⁴ RULE, PURSELL u. BARNETT: Soc. **1935**, 571.

⁵ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 591496, 597325; F. P. 754842 (1933); C. **1934 I**, 2044.

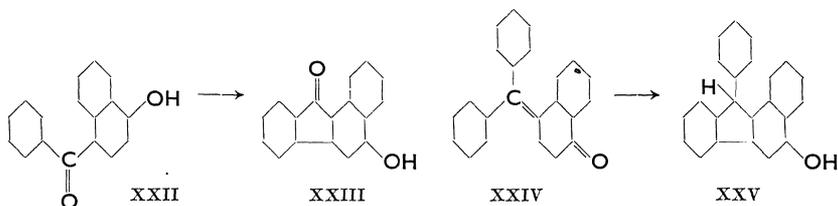
⁶ CLAR, E.: B. **69**, 1686 (1936); DRP. 619246 (1934) (übertragen an die I. G. Farbenindustrie A.-G.); C. **1936 I**, 1123.

⁷ CLAR, E.: B. **69**, 1686 (1936).

So liefert z. B. *1-Oxy-4-benzoyl-naphthalin* XXII nicht, wie SCHOLL und SEER¹ annahmen, *2-Oxy-benzanthron*, sondern wie H. E. FIERZ-DAVID und G. JACCARD² fanden *3-Oxy-1.2-benzfluoren* XXIII.



Auch *Naphthofuchson* XXIV gibt nach E. CLAR³ kein Benzanthren-Derivat, sondern fast quantitativ das *Fluoren-Derivat* XXV.



Eigenschaften. Benzanthron krystallisiert aus Eisessig in gut löslichen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 170—171°. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure rot mit stark roter Fluorescenz und ist mit überhitztem Wasserdampf flüchtig. Mit Ferrichlorid, Zinntetrachlorid und Platinchlorwasserstoffsäure entstehen krystallisierte *Molekülverbindungen*⁴.

Substitutionsreaktionen. Die Chlorierung des Benzanthrone in verschiedenen Lösungsmitteln führt zuerst zum *1'-Chlorbenzanthron*, das aber am besten mit Dichloramin-T erhalten wird⁵. Die weitere Chlorierung ergibt zwei Dichlorbenzanthrone⁶, die nach CAHN, JONES und SIMONSEN⁷ *6.1'*- und *8.1'*-Dichlorbenzanthron sind.

Mit Brom oder Jod in Benzol bildet Benzanthron in Benzol ziemlich beständige, tiefarabige *Vorverbindungen* der Zusammensetzung 1 Benzanthron + 1 Atom Brom oder Jod, die ihr Halogen gegen Natriumthio-

¹ SCHOLL u. SEER: A. **394**, 111 (1912); Mh. Chem. **33**, 1 (1912).

² FIERZ-DAVID, H. E., u. G. JACCARD: Helv. **11**, 1042 (1928).

³ CLAR, E.: B. **63**, 512 (1930).

⁴ PERKIN: Soc. **117**, 696 (1920). — PERKIN u. SPENCER: Soc. **121**, 474 (1922). — BRADSHAW u. PERKIN: Soc. **121**, 911 (1922).

⁵ LÜTTRINGHAUS u. NERESHEIMER: A. **473**, 259 (1929).

⁶ Bad.: DRP. 193959 (1906).

⁷ CAHN, JONES u. SIMONSEN: Soc. **1933**, 444.

sulfat quantitativ unter Rückbindung von Benzanthron abgeben¹. Diese Verbindungen werden aber bimolekular zu formulieren sein, da sie *diamagnetisch* sind². Bei der Bromierung in Eisessig entsteht *1'-Brombenzanthron*³. Höher chlorierte oder bromierte Benzanthrone werden in Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure mit Katalysatoren⁴ oder durch Kernsynthese erhalten⁵.

Benzanthron gibt in Eisessig mit Salpetersäure *1'-Nitrobenzanthron*, das auch mit Stickoxyd dargestellt werden kann^{6,7}. Durch Reduktion ist daraus *1'-Amino-benzanthron* erhältlich^{6,7}. Bei weiterer Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure entstehen ein *Tri-* und ein *Tetranitrobenzanthron*⁶.

Die Sulfurierung des Benzanthrons ergibt *Benzanthron-6-sulfonsäure* wahrscheinlich neben wenig *Benzanthron-1'-sulfonsäure*⁸. *Schwefelderivate* des Benzanthrons können aus Benzanthron, Schwefelchlorür und etwas Jod oder durch Austausch von Halogenatomen mit Natriumsulfid erhalten werden⁹.

So reaktionsfähig Benzanthron sonst ist, geht es doch die *FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion* erst unter energischeren Bedingungen ein. Mit Benzoylchlorid bildet sich zuerst *1'-Benzoyl-benzanthron* und dann *3.4, 8.9-Dibenzpyren-5.10-chinon* (s. S. 215), mit Phthalanhydrid *1'.2'-Phthaloyl-benzanthron* (s. S. 309). Benzanthron, Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid geben bei 100° *Di-1'-benzanthronyl-dichlor-methan*¹⁰.

Mit Mercuroacetat läßt sich Benzanthron zum *1'-Benzanthronyl-mercuriacetat* merkurieren¹¹. Benzanthron und Acetylnatrium geben ein *Acetylen-γ-glykol*¹². Die Reaktion von Benzanthron mit Formaldehyd und Schwefelsäure liefert ein Kondensationsprodukt, das vermutlich ein *Dibenzanthronyl-methan* ist¹³.

Halogen-benzanthrone geben mit CuCN *Nitrile*¹⁴. *Benzanthroncarbon-säuren* werden durch Oxydation von Methylbenzanthronen in Nitrobenzol mit Alkalien¹⁵ oder mit Selendioxyd¹⁶ gewonnen. Bei vorsichtiger Arbeitsweise können dabei auch Aldehyde erhalten werden.

¹ BRASS, K., u. E. CLAR: B. **69**, 690 (1936).

² MÜLLER, EUGEN, u. WIESEMANN: B. **69**, 2173 (1936).

³ Bad.: DRP. 193 959 (1906).

⁴ General Aniline Works Inc.: A. P. 1955 135 (1932); C. **1935 I**, 1618.

⁵ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 471 021 (1925). — BRASS u. LAUER: Chim. et Ind. **29**, Sond.-Nr. **6** bis, 876 (1933); C. **1933 II**, 3695.

⁶ PIERONI, A.: Annali Chim. appl. **21**, 155 (1931); C. **1931 II**, 235.

⁷ LAUER, K., u. K. ATARASHI: B. **68**, 1373 (1935).

⁸ LAUER, K., u. K. IRIE: J. pr. (2) **145**, 281 (1936). — R. R. PRITCHARD u. J. L. SIMONSEN: Soc. **1938**, 2047.

⁹ Höchst: DRP. 410 011 (1923). — I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 441 748 (1924); 443 022 (1924).

¹⁰ E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.: A. P. 1990 506 (1932); C. **1936 I**, 1123.

¹¹ BERNARDI, A.: Gazz. chim. ital. **67**, 380 (1937).

¹² I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 636 456 (1934); C. **1937 I**, 2685.

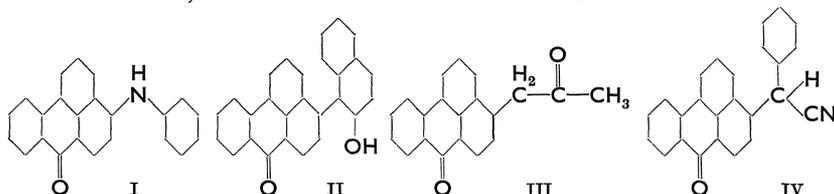
¹³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 488 604 (1925); C. **1930 II**, 820.

¹⁴ KALLE & Co.: E. P. 243 026 (1925); C. **1927 I**, 1377; Schwz. P. 122 904 (1925); C. **1928 I**, 1100.

¹⁵ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 321 916 (1928); C. **1930 I**, 3240.

¹⁶ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 557 249 (1930); C. **1932 II**, 2376.

Benzanthron ist sehr empfindlich gegen Alkalien. Schon bei niedriger Temperatur verbindet es sich mit sich selbst zu *Dibenzanthronyl* und bei höherer Temperatur zu den *Violanthronen* (s. S. 252). Alkalien können aber auch Kondensation mit anderen Verbindungen veranlassen. So entsteht aus Benzanthron, Anilin und Natriumamid *2-Phenyl-amino-benzanthron* I. An Stelle von Anilin können auch andere Amine verwendet werden, ebenso substituierte Benzanthrone¹.



Benzanthron läßt sich mit Phenolen und Kaliumhydroxyd kondensieren. Aus Benzanthron und β -Naphthol bildet sich z. B. die Verbindung II². Auch Ketone mit reaktiver Methylengruppe reagieren in Gegenwart von Kaliumhydroxyd mit Benzanthron, so z. B. kondensiert es sich mit Aceton zu III³. Mit Piperidin liefert Benzanthron *2-Piperidinobenzanthron*⁴. In Gegenwart eines Oxydationsmittels wie Kaliumchlorat läßt sich Benzanthron mit Kaliumhydroxyd direkt zu 2- und 4-Oxybenzanthron hydroxylieren⁵. Auch mit Nitrilen, die eine benachbarte Methylengruppe haben, reagiert Benzanthron in Gegenwart von Kaliumhydroxyd. So entsteht z. B. mit Benzylcyanid die Verbindung IV⁶.

Durch vorsichtige Oxydation in Schwefelsäure mit Braunstein oder Chromsäure kann Benzanthron direkt hydroxyliert werden. Als Nebenprodukt bildet sich ein *Dibenzanthronyl*. Die Hydroxylgruppe dürfte nicht in 2- oder 1'-Stellung eintreten, da die Oxydationsprodukte mit schmelzendem Kaliumhydroxyd Farbstoffe vom *Violanthrontypus* geben⁷.

Bei der Reaktion mit GRIGNARD-Verbindungen liefert Benzanthron *4-Alkyl-* oder *Aryl-benzanthrone*. Dabei muß 1.4-Addition und folgende Oxydation des *Dihydro-benzanthrons* angenommen werden. Benzanthron verhält sich also hier wie ein *ungesättigtes Keton*⁸.

¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 501 610 (1927); C. 1930 II, 1779; 644 537 (1935); C. 1937 II, 865.

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 300 331; F. P. 640 410 (1927); Schwz. P. 128 993; 130 609 (1927); C. 1929 II, 3072.

³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 499 320 (1927); 501 082 (1928); 501 083 (1928); 502 042 (1927); E. P. 322 745 (1928); C. 1930 II, 2696—2698.

⁴ BRADLEY: Soc. 1937, 1091.

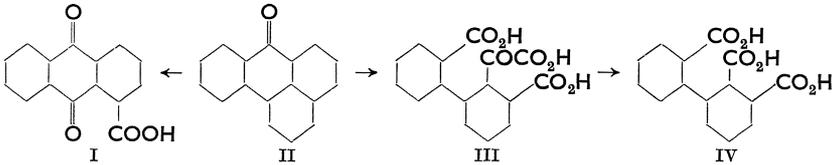
⁵ BRADLEY u. JADHAV: Soc. 1937, 1791.

⁶ I. G. Farbenindustrie A.-G., DRP. 568 783 (1931); C. 1933 II, 784.

⁷ Scottish Dyes Ltd., E. P. 251 313; C. 1927 I, 1230. I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 431 774 (1922); C. 1926 II, 2232. — Imperial Chemical Industries Ltd.: E. P. 359 937 (1930); C. 1932 I, 1446. — I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 515 327 (1926); C. 1931 I, 1367.

⁸ CHARRIER u. GHIGI: Gazz. chim. ital. 62, 928 (1932). — ALLEN u. OVERBAUGH: Am. Soc. 57, 740 (1935). — CHARRIER u. GHIGI: B. 69, 2211 (1936). — Vgl. E. CLAR: B. 65, 854 (1932).

Oxydativer Abbau. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig oder in schwefelsaurer Suspension gibt Benzanthren *Anthrachinon-1-carbonsäure* II \rightarrow I¹. Mit alkalischem Kaliumpermanganat wird dagegen *2'.3-Dicarboxydiphenyl-2-glyoxylsäure* III erhalten, die in saurer Lösung zur *Diphenyl-tricarbonsäure* IV weiter oxydiert wird².



In Eisessig gelöstes Benzanthren wird durch Ozon zur *Anthrachinon-1-carbonsäure* und zum *Anthrachinon-1-aldehyd* oxydiert³.

Reduktion. Wird eine warme Lösung von Benzanthren in Eisessig mit Zinkstaub versetzt, so wird die gelbe Lösung zunächst rot unter Bildung einer *chinhydronartigen Zwischenstufe*, dann wird sie mit dem Erreichen der *Dihydrostufe* farblos. Das gut krystallisierende farblose *Dihydro-benzanthron* II ist sehr luftempfindlich und oxydiert sich besonders am Licht schnell zu Benzanthren, wobei wieder die rote Zwischenstufe zu beobachten ist. In Xylol gelöstes Dihydro-benzanthron verbraucht genau 2 Atome Sauerstoff, so daß also in diesem Falle primär ein unbeständiges *Peroxyd* entstehen dürfte. Das Acetat des Dihydro-benzanthrons ist aber ganz beständig⁴.

Benzanthren bildet mit alkalischem Hydrosulfit eine grüngelbe küpenartige Lösung, aus der es mit Luft wieder ausfällbar ist⁵. In Gegenwart von stärkerem Alkali oder beim Kochen mit alkoholischem Piperidin sowie beim Erhitzen wird Dihydro-benzanthron zu Benzanthren und zum farblosen *1.10-Trimethylen-9-oxy-phenanthren* III disproportioniert⁶. Letzteres bildet sich auch bei längerer Einwirkung von alkalischem Hydrosulfit, mit Zinkstaub und Natronlauge oder mit Eisessig, Zink und Salzsäure⁶. Es entsteht ferner bei der katalytischen Hydrierung und wurde von J. VON BRAUN und BAYER⁷ als *1.9-Trimethylen-anthranol* aufgefaßt. E. CLAR⁶ konnte jedoch auf *spektrographischem Wege* nachweisen, daß es ein *Phenanthren-Derivat* ist (s. Abb. 58).

Wird 1.10-Trimethylen-9-oxyphenanthren III mit Zinkstaub⁸ allein oder besser mit einer kleinen Menge Chlorzink destilliert⁹, so entsteht

¹ PERKIN, A. G.: Soc. **117**, 706 (1920). — BARNETT, COOK u. GRAINGER: B. **57**, 1775 (1924).

² CHARRIER u. GHIGI: Gazz. chim. ital. **63**, 685 (1933).

³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 817584 (1937); E. P. 472167 (1936); C. **1938 I**, 728.

⁴ CLAR, E.: B. **68**, 2066 (1935).

⁵ SCHOLL u. LENTZ: B. **44**, 1666 (1911).

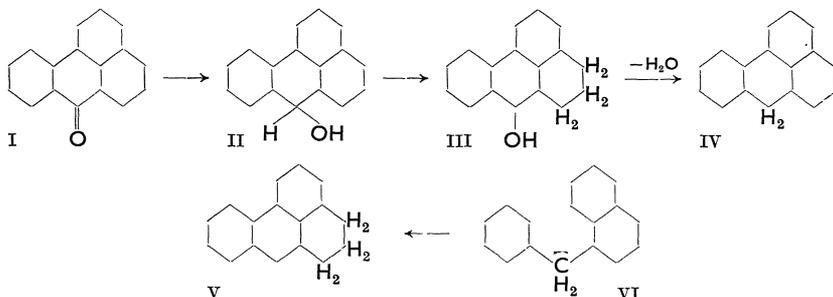
⁶ CLAR, E., u. FR. FURNARI: B. **65**, 1420 (1932). — E. CLAR: B. **68**, 2066 (1935).

⁷ VON BRAUN, J., u. BAYER: B. **58**, 2667 (1925). — Vgl. CASELLA & Co.: DRP. 453578 (1925); C. **1928 I**, 2665.

⁸ CLAR, E., u. FR. FURNARI; B. **65**, 1420 (1932).

⁹ CLAR, E.: Privatmitteilung.

unter Wasserabspaltung in glatter Reaktion *Benzanthren* IV. Auf diesem Weg ist es erstmalig von E. CLAR¹ rein erhalten worden, während aus Benzanthron durch die nicht sehr gut verlaufende Zinkstaubdestillation keine reinen Präparate gewonnen wurden^{1,2}.



Bei der Reduktion von Benzanthron mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor bildet sich *1.10-Trimethylen-phenanthren* V², das auch bei der Pyrolyse von 1-Benzyl-naphthalin VI entsteht³. Seine Konstitution wurde ebenfalls erst durch die *spektrographische Untersuchung* aufgeklärt¹. Wird die Pyrolyse des 1-Benzyl-naphthalins in Gegenwart von Dehydrierungskatalysatoren vorgenommen, so entsteht Benzanthren⁴. Benzanthren ist auch durch Zinkstaubdestillation eines Abbauproduktes des *Perylens* erhalten worden (s. S. 228)⁵.

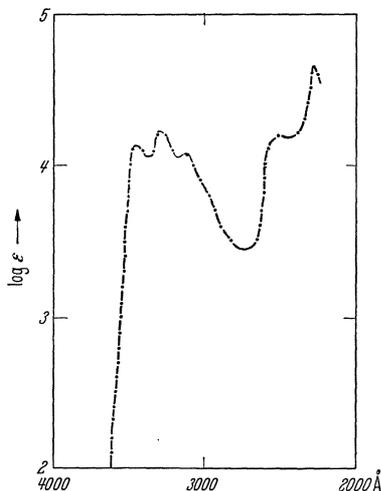


Abb. 57. Absorptionsspektrum des *Benzanthrens* in Alkohol nach E. CLAR u. FR. FURNARI: B. **65**, 1421 (1932). Lage der Banden in Å: 3440, 3290, 3120; 2500; 2280.

Eigenschaften. Benzanthren kristallisiert aus Alkohol in farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 81–82° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure rot mit roter Fluoreszenz. Seine Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind farblos und zeigen eine violettblaue Fluoreszenz. Das Absorptionsspektrum des Benzanthrens ist in Abb. 57 wiedergegeben. Am Licht wird Benzanthren bräunlichgelb. Mit Pikrinsäure entsteht ein bei 110–111° schmelzendes, in dunkelroten Nadeln kristallisierendes *Pikrat*. Bei erhöhter Temperatur läßt sich Benzanthren in Gegenwart eines Oxydationskatalysators mit Luft zu *Benzanthron* oxydieren⁶.

¹ CLAR, E., u. FR. FURNARI B. **65**, 1420 (1932).

² LIEBERMANN u. ROKA: B. **41**, 1423 (1908). — BALLY u. SCHOLL: B. **44**, 1656 (1911).

³ GRAEBE: B. **27**, 953 (1894). — SCHOLL u. SEER: B. **44**, 1671 (1911). — Vgl. I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 260000 (1926); C. **1928 II**, 1489.

⁴ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 594564 (1932); C. **1935 I**, 633.

⁵ ZINKE, A., u. R. WENGER: Mh. Chem. **56**, 143 (1930).

⁶ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 596592 (1932); C. **1935 I**, 795.

Wird Benanthren oder ein Gemisch von Benanthren und Benanthron über 300° mit kondensierenden Mitteln behandelt, so entsteht eine gelbe, intensiv grün fluoreszierende Verbindung der wahrscheinlichen Formel VII¹. Derselbe Kohlenwasserstoff dürfte auch die hartnäckig anhaftende Gelbfärbung des durch Zinkstaubdestillation erhaltenen Benanthrens verursachen. Das Reaktionsprodukt vom Erhitzen von Benanthron mit Eisenpulver bei $300\text{--}350^{\circ}$ ist anscheinend mit VII identisch².

Benanthren reagiert mit Maleinsäureanhydrid unter Bildung einer Verbindung, der zunächst Formel VIII erteilt wurde³, der aber nach neueren Untersuchungen Formel IX zukommt⁴. IX wäre demnach nicht durch Diensynthese, sondern durch Wasserstoffverschiebung entstanden.

1.10-Trimethylen-phenanthren V, dessen Konstitution eines Phenanthrenderivates von E. CLAR und FR. FURNARI⁵ aus dem *Absorptionsspektrum* (Abb. 58) erkannt wurde, bildet aus Alkohol lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 81 bis 82° , die in Alkohol eine schwach-violettblaue Fluoreszenz zeigen und sich am Lichte bräunlichgelb färben. Mit Pikrinsäure entsteht ein bei 125° schmelzendes *Pikrat*.

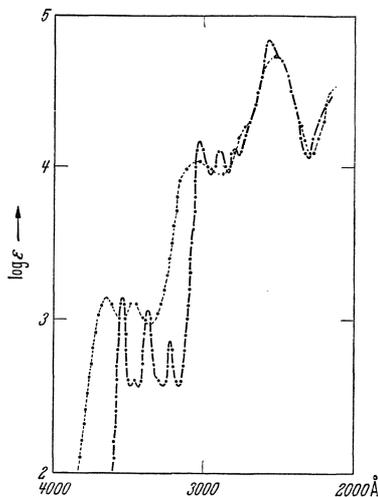
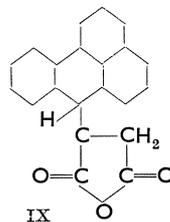
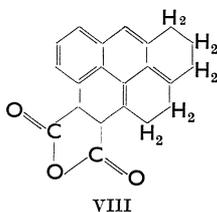
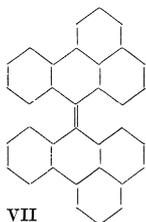


Abb. 58. Absorptionsspektrum des *1.10-Trimethylen-phenanthrens* (—) (Banden bei 3535, 3460, 3370, 3310, 3230; 3030, 2910, 2810; 2570 Å) und des *1.10-Trimethylen-9-oxyphenanthrens* (·····) (Banden bei 3650, 3480; 3050; 2550 Å), beide in Alkohol nach E. CLAR u. FR. FURNARI: B. 65, 1421 (1932).



1.10-Trimethylen-phenanthren ist auch von β -(1-Phenanthryl)-propionsäure bzw. β -(10-Phenanthryl)-propionsäure ausgehend durch Reduktion der beim Ringschluß daraus entstehenden Ketone erhalten worden⁶.

¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: F. P. 767250 (1934); E. P. 419062 (1933); C. 1936 I, 1312.

² E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.: A. P. 2073662 (1934); C. 1937 II, 864.

³ CLAR, E.: B. 65, 1425.

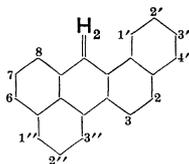
⁴ CLAR, E.: Privatmitteilung.

⁵ CLAR, E., u. FR. FURNARI: B. 65, 1420 (1932).

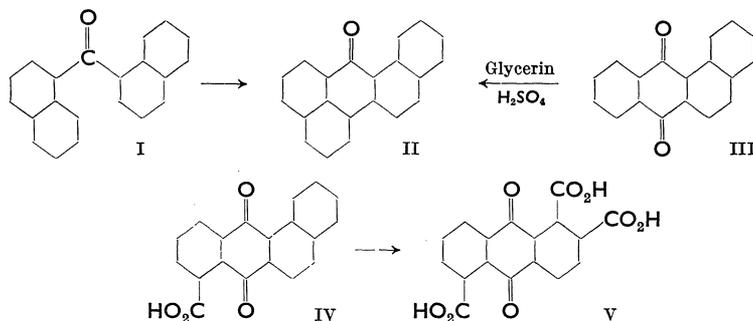
⁶ BACHMANN u. KLOETZEL: Am. Soc. 59, 2207 (1937).

1.10-Trimethylen-9-oxy-phenanthren gibt bei weiterer katalytischer Hydrierung ein *Tetrahydro-Derivat* und *Tetrahydro-1.10-trimethylen-phenanthren*. Letzteres wird durch Natrium und Alkohol zu einem Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{20}$ reduziert¹.

3.) 1.2, 5.10-Dibenz-anthren.



In einer *Patentschrift* von R. SCHOLL² wird der Ringschluß von 1.1'-Dinaphthylketon I mit Aluminiumchlorid erwähnt. Genauere Angaben darüber wurden von J. W. COOK und C. G. M. DE WORMS³ gemacht, welche zeigten, daß das erhaltene *1.2, 5.10-Dibenz-anthron* II identisch ist mit dem Benzanthron-Derivat, das aus Tetraphen-7.12-chinon (1.2-Benzanthrachinon) III nach der Glycerin-Schwefelsäure-Methode⁴ erhalten wird.



1.2, 5.10-Dibenz-anthron II krystallisiert aus Eisessig in orange-farbenen, sublimierbaren Nadeln vom Schmelzpunkt 184—185°. Mit Chromsäure in Eisessig erfolgt Oxydation zur *Tetraphen-7.12-chinon-8-carbonsäure* IV und mit Permangansäure weiterhin zur *Anthrachinon-1.2.5-tricarbonsäure*, die von J. W. COOK⁵ schon auf anderem Wege erhalten wurde. *3-Methyl-1.2, 5.10-dibenz-anthron* vom Schmelzpunkt 221—222° wurde von COOK und ROBINSON⁶ ebenfalls durch Ringschluß von 4-Methyl-1.1'-dinaphthylketon dargestellt. Eine *Dicarbonsäure* von II bildet sich anscheinend, wenn 4-Naphthoyl-naphthalsäure-anhydrid mit Aluminiumchlorid kondensiert wird⁷.

¹ VON BRAUN, J., u. BAYER: B. **58**, 2667 (1925).

² SCHOLL, R.: DRP. 239671 (1910).

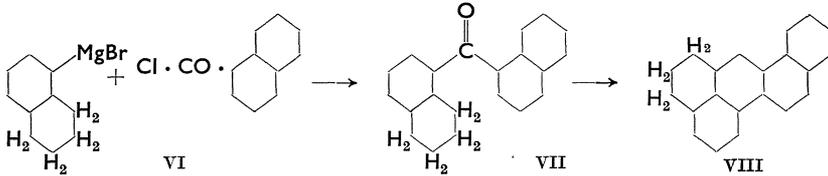
³ COOK, J. W., u. C. G. M. DE WORMS: Soc. **1939**, 268.

⁴ Bad.: DRP. 181176 (1904). ⁵ COOK, J. W.: Soc. **1933**, 1592.

⁶ COOK u. ROBINSON: Soc. **1938**, 505.

⁷ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E. P. 308651 (1929); C. **1929** II, 662; F. P. 39499 (1930); C. **1932** I, 880.

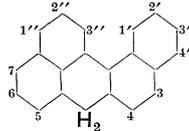
L. F. FIESER und A. M. SELIGMAN¹ gewannen 5.6.7.8-Tetrahydro-1.1'-dinaphthyl-keton VII aus Tetralinmagnesiumbromid und α -Naphthoylchlorid VI. Durch Pyrolyse bei 400° im N₂-Strom spaltet dieses Keton Wasser ab und liefert 2.3-Trimethylen-chrysen VIII, dessen Chrysen-



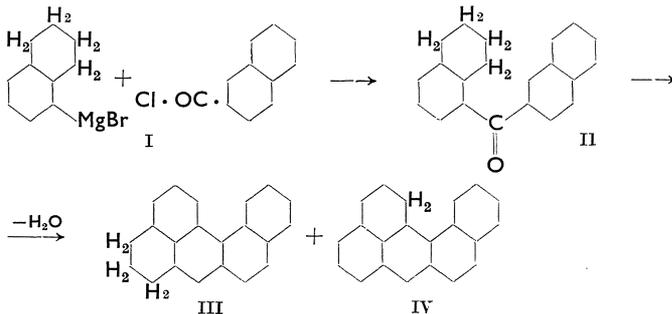
Skelett auf *spektrographischem Wege* festgestellt wurde. Der Kohlenwasserstoff bildet aus Alkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 116—117° und ein in roten Nadeln kristallisierendes, bei 170—171° schmelzendes Pikrat. Bei der Oxydation in Eisessig mit Natriumbichromat entsteht ein *Chinon* der Zusammensetzung C₂₁H₁₂O₃, das wahrscheinlich wie Chrysenchinon zwei Carbonyle in *o*-Stellung besitzt und außerdem noch ein Carbonyl im alicyclischen Ring hat. Es kristallisiert aus Benzol in orangefarbenen Nadeln vom Zersetzungspunkt 268—270°.

1.2, 5.10-Dibenzanthren ist bisher weder aus 1.2, 5.10-Dibenzanthron noch aus 2.3-Trimethylen-chrysen gewonnen worden.

4.) 1.2, 8.9-Dibenz-anthren.



Ähnlich wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben, haben FIESER und SELIGMANN¹ Tetralinmagnesiumbromid auch mit β -Naphthoylchlorid I zur Reaktion gebracht. Das Keton II gibt bei der Pyrolyse drei Kohlenwasserstoffe C₂₁H₁₆, von denen einer als 8.9-Trimethylen-3.4-benzophenanthren III erkannt wurde. Ein vierter gleichzeitig entstehender



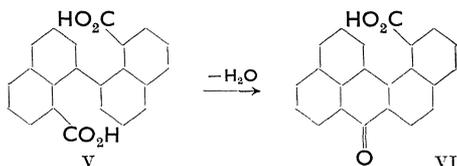
¹ FIESER, L. F., u. A. M. SELIGMAN: Am. Soc. **58**, 478 (1936); vgl. Am. Soc. **57**, 228 (1935).

Kohlenwasserstoff hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{14}$. Für diesen Kohlenwasserstoff halten FIESER und SELIGMANN die Konstitution IV für wahrscheinlich, die sich von der Formel unter der Überschrift durch einen anderen Platz der H_2 -Atome unterscheidet.

8.9-Trimethylen-3.4-benzphenanthren III krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt $138-138,5^\circ$, löst sich gelb in konzentrierter Schwefelsäure und bildet ein bei $125-126^\circ$ schmelzendes Pikrat.

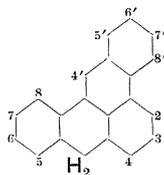
Der Kohlenwasserstoff IV bildet aus Alkohol krystallisiert Blättchen, die bei $149-149,5^\circ$ schmelzen, sich in konzentrierter Schwefelsäure grün lösen und ein orangefarbenes, bei $146-147^\circ$ schmelzendes *Pikrat* liefern. Bei der Oxydation gibt dieser Kohlenwasserstoff ein Keton der Zusammensetzung $C_{21}H_{12}O$, das aus Eisessig in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 201° krystallisiert und sich in konzentrierter Schwefelsäure grün löst.

Eine Carbonsäure VI des 1.2, 8.9-Dibenzanthrons wird erhalten, wenn man 1.1'-Dinaphthyl-8.8'-dicarbonsäure V mit Acetanhydrid oder mit Eisessig und Chlorzink oder mit Schwefelsäure bei Temperaturen nicht über 60° behandelt. Dabei wird nur 1 Mol. Wasser abgespalten, während sonst nach Abspaltung von 2 Mol. Wasser Anthanthron (s. S. 242) entsteht¹.



Von VI sind eine Anzahl Abkömmlinge dargestellt worden.

5.) Naphtho-[1'. 3' : 1. 9]-anthron.

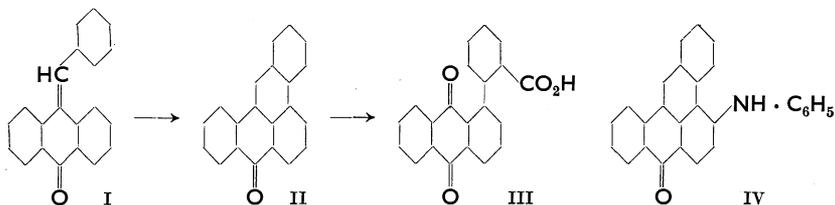


Naphtho-[1'. 3' : 1. 9]-anthron II kann aus Benzyliden-anthron I, welches leicht aus Anthron und Benzaldehyd erhältlich ist, durch Verschmelzen mit Aluminiumchlorid-Natriumchlorid bei $100-110^\circ$ dargestellt werden². Naphtho-anthron II krystallisiert aus Pyridin in gelben Nadeln, die über 300° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure bläulichrot mit gelber Fluorescenz lösen.

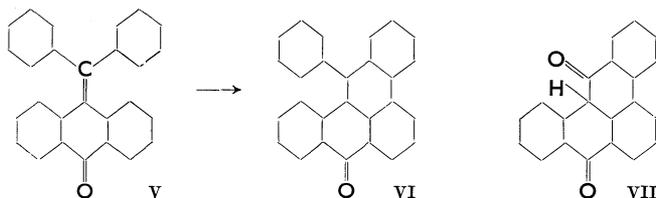
¹ LEOPOLD CASELLA & Co.: DRP. 452063 (1925); C. **1928 I**, 2311. — CORBELLINI u. STEFFENONI: R. Ist. lombardo Sci. Lettre, Rend. (2) **69**, 429 (1936). — H. G. RULE u. F. R. SMITH: Soc. **1937**, 1096.

² I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 451907 (1924); C. **1928 I**, 419.

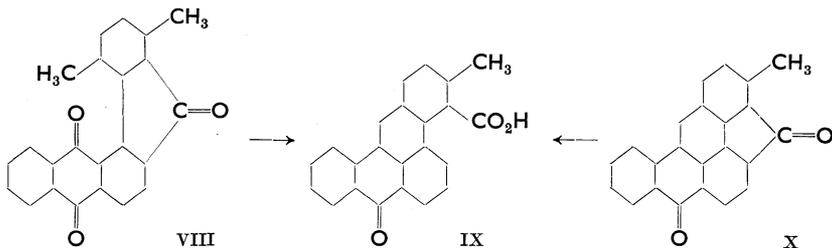
In Eisessig suspendiert wird II durch Chromsäure zur *o*-(1-Anthra-*chinonyl*)-benzoesäure III oxydiert¹. Mit Anilin in Gegenwart von Natriumamid kondensiert es sich ähnlich wie Benzanthron zum 2-Phenyl-amino-Derivat IV².



In einer Patentschrift der I. G. Farbenindustrie A.G.³ wird die Kondensation von Anthrafuchson V, darstellbar aus Anthron und Benzophenonchlorid, mit Aluminiumchlorid beschrieben. Nach E. CLAR und W. MÜLLER⁴, die diese Reaktion unabhängig von dieser Patentschrift untersuchten, entstehen dabei je nach den Reaktionsbedingungen verschiedene Verbindungen. Beim Erhitzen von Anthrafuchson mit Aluminiumchlorid in Benzol sowie beim Belichten bildet sich 4'-Phenyl-naphtho-[1'.3':1.9]-anthron VI. Ohne Lösungsmittel entsteht bei kurzem Erhitzen auf 140–160° das auf S. 307 beschriebene Kondensationsprodukt, während bei längerem Erhitzen unter Zutritt von Luft durch Abspaltung des Phenylrestes ein Kondensationsprodukt der wahrscheinlichen Formel VII gebildet wird.



7'-Methyl-naphtho-[1'.3':1.9]-anthron-8'-carbonsäure IX erhielten SCHAARSCHMIDT und HERZENBERG⁵ durch Kalischmelze der Fluorenon-Derivate VIII und X.



¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 506439 (1926); C. 1930 II, 3640.

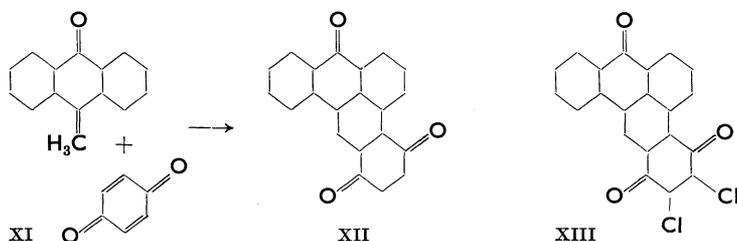
² I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 501610 (1927); C. 1930 II, 1779.

³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 454945 (1924); C. 1928 I, 2666.

⁴ CLAR, E., u. W. MÜLLER: B. 63, 869 (1930).

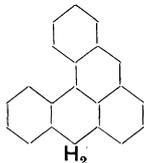
⁵ SCHAARSCHMIDT u. HERZENBERG: B. 53, 1807 (1920).

Naphtho-[1'.3':1.9]-anthron-5'.8'-chinon XII bildet sich durch Diensynthese aus Metylen-anthron XI und Benzochinon in siedendem Eisessig¹. Sein *Dichlorderivat* XIII läßt sich unter Verwendung von Chloranil und Xylol an Stelle von Benzochinon und Eisessig gewinnen². XII ist rot und küpt grünblau, XIII ist braunrot und küpt tiefgrün.

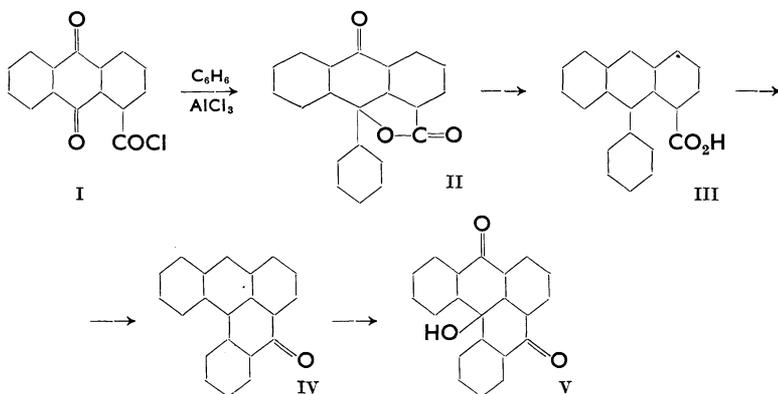


6.) Coeranthren.

Naphtho-[3'.1':1.9]-anthron.



Nach R. SCHOLL und J. DONAT³ entsteht bei der Einwirkung von Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid I auf Benzol und Aluminiumchlorid nicht nur das normal zu erwartende Keton, sondern auch in geringerer Menge das *Lacton* II. Durch Reduktion mit methylalkoholischem Kali und Zinkstaub wird letzteres zur *9-Phenyl-anthracen-1-carbonsäure* III reduziert, welche mit konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur den Ringschluß zum *Coeranthron* IV eingeht.

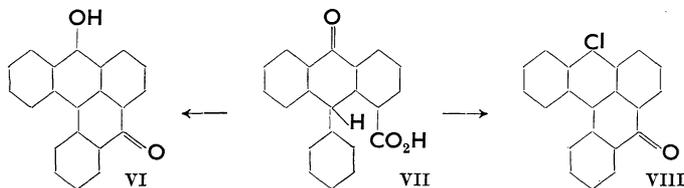


¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 591 496 (1932); F. P. 754 842 (1933); C. 1934 I, 2044.

² CLAR, E.: B. 69, 1686 (1936).

³ SCHOLL, R., u. J. DONAT: A. 512, 1 (1934). — SCHOLL: F. P. 601 856 (1925).

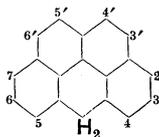
Coeranthron IV bildet aus Eisessig dunkelrote Krystalle vom Schmelzpunkt 178—179°, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure grün und erteilt organischen Lösungsmitteln eine gelbe bis grüngelbe Fluorescenz. Mit Chromsäure in Eisessig wird *Coeranthron* zu farblosem V oxydiert.



Wird das *Lacton* II nur bis zur *9-Phenylanthron-1-carbonsäure* VII reduziert, so erhält man beim Ringschluß das unbeständige dunkelblaue *Coeranthronol* VI. Mit Phosphorpentachlorid entsteht aus VII das rote *Chlor-coeranthron* VIII.

Vom *Coeranthron* ist eine Anzahl von Derivaten dargestellt worden, indem an Stelle von Anthrachinon-1-carbonsäure von der 2-Methylanthrachinon-1-carbonsäure¹ oder von der Anthrachinon-1.4-dicarbon-säure² ausgegangen wurde. Auch an Stelle von Benzol lassen sich bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion Benzolderivate verwenden. Der Grundkohlenwasserstoff, das *Coeranthren*, konnte bisher nicht erhalten werden.

7.) Naphtho-[2'.7':1.8]-anthren.



Durch Kondensation von Pyren-3-aldehyd (s. S. 203) und Malon-säure-diäthylester erhielten VOLLMAN, BECKER, CORELL und STREECK³ Pyrenal-malonsäure-ester und durch Verseifung daraus die Säure I. Beim Ringschluß mit Schwefelsäure, Chlorzink in Essigsäureanhydrid oder durch Behandlung des Säurechlorides von I mit Aluminiumchlorid wird die *Pyrenindenon-carbonsäure* II gewonnen. Sie liefert bei der Zinkstaubdestillation *Naphthanthren* III. Dieser Kohlenwasserstoff läßt sich auch durch Zinkstaubdestillation von *Naphthanthron* VI darstellen, das aus *1-Oxy-pyren* V mit Glycerin und Schwefelsäure erhalten werden kann.

Da ein von SCHOLL und MEYER⁴ aus Pyren IX mit Glycerin und Schwefelsäure erhaltenes Kondensationsprodukt mit VI identisch ist, ist die früher von SCHOLL und MEYER angenommene Formel X unzu-treffend.

¹ SCHOLL, DEHNERT u. WANKA: A. **493**, 56 (1932).

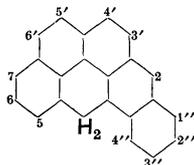
² SCHOLL u. MEYER: A. **512**, 112 (1934).

³ VOLLMAN, BECKER, CORELL u. STREECK: A. **531**, 54 (1937).

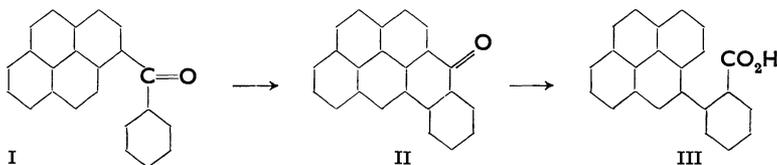
⁴ SCHOLL u. MEYER: B. **69**, 152 (1936).

bläulich rot mit schwach bräunlichroter Fluoreszenz und gibt mit alkalischem Hydrosulfit eine grüne Küpe mit schwer löslichem hellblaugrünem Küpensalz. Mit Wasserstoffsperoxyd und Alkali wird Naphthanthron-chinon zur *Benzanthron-8.3'-dicarbonsäure* VIII abgebaut.

8.) 3.4-Benz-naphtho-[2'.7':1.8]-anthren.



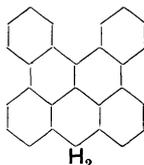
Nach VOLLMANN, BECKER, CORELL und STREECK¹ gibt 3-Benzoylpyren I beim Verschmelzen mit Aluminiumchlorid-Natriumchlorid bei 160—165° 2.3-Benzoylen-pyren II. Durch Sublimation und Krystallisation aus Chlorbenzol werden hellgoldgelbe flache Nadeln vom Schmelzpunkt 242° erhalten, die sich in konzentrierter Schwefelsäure reinblau ohne Fluoreszenz lösen. Beim Verschmelzen mit Kali tritt nicht Bildung eines Violanthron-Derivates, sondern Aufspaltung zur Säure III ein.



Die Reduktion zum *Grundkohlenwasserstoff* wurde nicht durchgeführt. Ein Phthalyl-Derivat von II entsteht anscheinend, wenn 3-Benzoylpyren mit Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht wird².

Über einen Abkömmling des isomeren 2.3-Benz-naphtho-[2'.7':1.8]-anthrens s. S. 146³.

9.) 1.1'-Methylen-phenanthreno-[9'.10':9.10]-phenanthren.



Phenanthreno-[9'.10':9.10]-phenanthren-1.1'-methylen-ke-ton II wird nach E. CLAR und W. MÜLLER⁴ durch kurzes Erhitzen von Anthra-

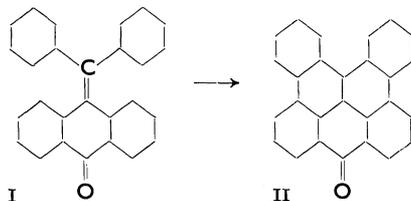
¹ VOLLMANN, BECKER, CORELL u. STREECK: A. **531**, 34 (1937).

² SCHOLL, MEYER u. DONAT: B. **70**, 2180 (1937). — Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel: F. P. 803195 (1936); C. **1937 I**, 1288.

³ COOK, J. W.: Soc. **1932**, 1473.

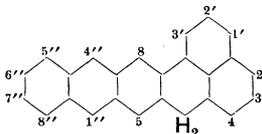
⁴ CLAR, E., u. W. MÜLLER: B. **63**, 869 (1930).

fuchson I mit Aluminiumchlorid auf 140—160° in geringer Ausbeute erhalten. Es ist wahrscheinlich auch in dem Kondensationsprodukt enthalten, das in einer Patentschrift der I. G. Farbenindustrie A.G.¹ beschrieben worden ist (vgl. auch S. 303). II bildet aus Eisessig gelbe Nadeln, die bei 305° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit stahlblauer Farbe und roter Fluoreszenz lösen. Die Lösung in Eisessig zeigt eine grüne Fluoreszenz.

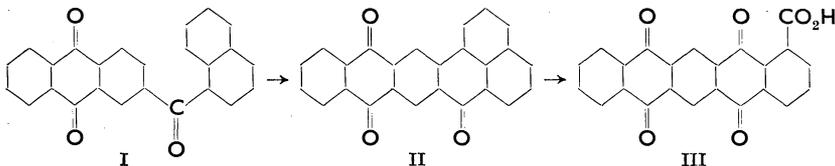


Der *Grundkohlenwasserstoff* aus II wurde bisher noch nicht dargestellt.

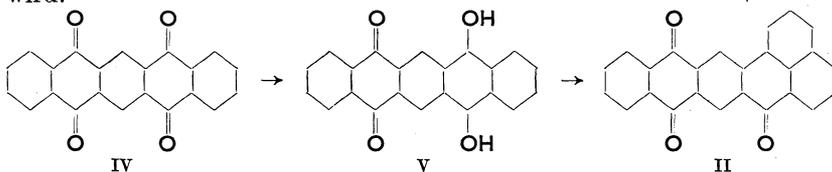
10.) Naphtho-[2'' . 3'' : 6 . 7]-benzanthren.



Nach SCHOLL und SEER² läßt sich das aus Anthrachinon-2-carbonsäure-chlorid und Naphthalin erhaltliche Keton I beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid zum 6.7-Phthaloyl-benzanthron II kondensieren.



Die gleiche Verbindung kann erhalten werden, wenn nach einer Patentschrift der I. G. Farbenindustrie A.G.³ Pentacen-dichinon IV mit Schwefelsäure und Aluminiumpulver zum *Dioxy-pentacenchinon* V⁴ reduziert und dieses mit Glycerin und Schwefelsäure zu II kondensiert wird.



¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 454945 (1924); C. 1928 I, 2666.

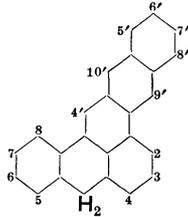
² SCHOLL u. SEER: A. 394, 111, 158 (1912); Mh. Chem. 33, 1 (1912).

³ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 579653 (1931); C. 1933 II, 1933.

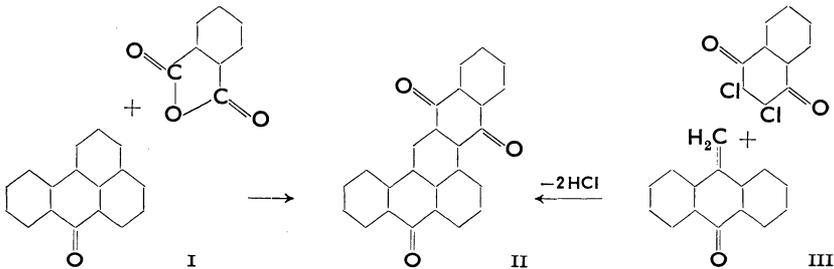
⁴ In der Patentschrift irrtümlich als Anthranolstufe bezeichnet. Vgl. S. 188.

6.7-*Phthaloyl-benzanthron* II bildet aus Nitrobenzol-Eisessig dunkelgelbe Krystalle, die bei 325—326° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure rot lösen. Bei der Oxydation mit Chromsäure wird es zur *Pentacen-dichinon-carbonsäure* III abgebaut¹. II ist bisher noch nicht zum Grundkohlenwasserstoff reduziert worden.

11.) Anthraceno-[1'.3':1.9]-anthren.



Benzanthron I gibt beim Verschmelzen mit Phthalanhydrid und Aluminiumchlorid ein Kondensationsprodukt², dem die Formel eines *1'.2'-Phthaloyl-benzanthrons* II zukommen muß, da dieselbe Verbindung auch aus Methylen-anthron III und 2.3-Dichlornaphtho-1.4-chinon³ oder Naphthochinon, 2-Chlornaphthochinon oder Naphthochinon-dichlorid⁴ in siedendem Nitrobenzol bzw. Alkohol erhalten wird.



Durch Verwendung substituierter Methylenanthrone oder Naphthochinone, z. B. Naphthazarin, lassen sich auch Derivate von II gewinnen⁴.

1'.2'-Phthaloyl-benzanthron krystallisiert aus Eisessig-Nitrobenzol in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 286°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich bräunlichorange ohne Fluoreszenz und gibt mit alkalischem Hydrosulfit eine grüne Küpe, aus der Baumwolle echt und schön goldgelb angefärbt wird.

Phthaloyl-benzanthron II liefert mit 1-Amino-anthrachinon in Gegenwart von Pyridin und Kaliumhydroxyd ein violettes Kondensationsprodukt⁵. *Der Grundkohlenwasserstoff* aus II ist noch nicht dargestellt worden.

¹ SCHOLL u. SEER: A. **394**, 111, 158 (1912); Mh. Chem. **33**, 1 (1912).

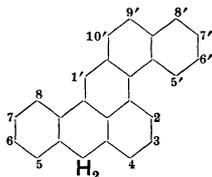
² I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 430558 (1924); C. **1926 II**, 2230.

³ CLAR, E.: B. **69**, 1686 (1936).

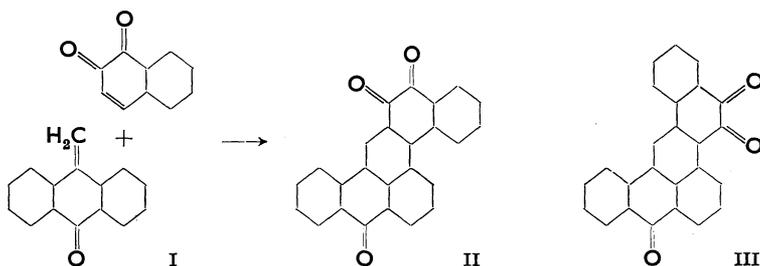
⁴ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 591496 (1932); F. P. 754842 (1933); C. **1934 I**, 2044.

⁵ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 644537 (1935); C. **1937 II**, 865.

12.) Phenanthreno-[4'.2':1.9]-anthren.

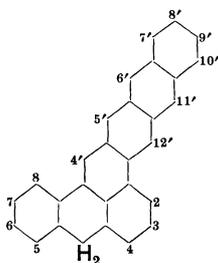


Ein Abkömmling dieses Kohlenwasserstoffes II (oder weniger, wahrscheinlich III) bildet sich anscheinend, wenn Methylenanthron I mit 1.2-Naphthochinon in siedendem Eisessig zur Reaktion gebracht wird.



Phenanthreno-[4'.2':1.9]-anthron-9'.10'-chinon II bildet violette, metallisch grünlänzende Krystalle, die sich in konzentrierter Schwefelsäure grün lösen, mit wäßrig-alkoholischem Kali eine blaue Färbung und mit alkalischem Hydrosulfit eine rote Küpe geben¹.

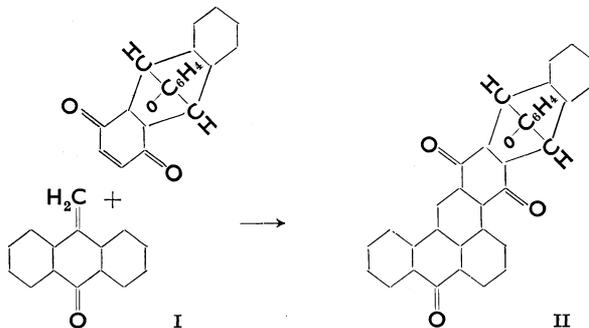
13.) Tetraceno-[1'.3':1.9]-anthren.



Auch von diesem Ringsystem ist nur ein Derivat bekannt. Es entsteht, wenn Methylenanthron mit *endo-9.10-(o-Phenylen)-9.10-dihydro-1.4-anthrachinon* I in siedendem Xylol zur Reaktion gebracht wird. II krystallisiert in roten Nadeln, die nicht bis 360° schmelzen, sich in konzentrierter Schwefelsäure braunorange lösen und, mit alka-

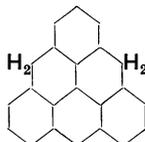
¹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: DRP. 591496 (1932); F. P. 754842 (1933); C. 1934 I, 2044.

lichem Hydrosulfit eine grüne Küpe geben, die fast keine Affinität zur pflanzlichen Faser zeigt¹.

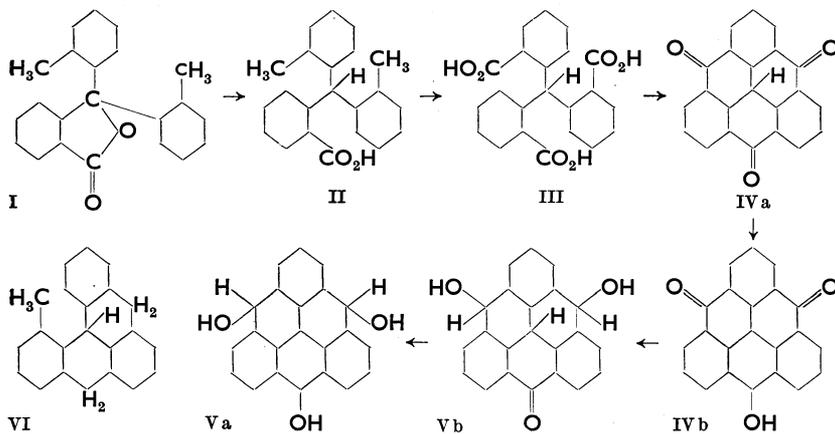


E. Kondensierte Kohlenwasserstoffe aus sechsgliedrigen Ringen, in denen zwei C-Atome mit je zwei H-Atomen verbunden sind.

Ein Kohlenwasserstoff dieser Art wäre das *2.3, 5.6-Dibenz-1.7-dihydro-pyren*.



Die hydroaromatischen H₂-Atome sollten aus obigem Kohlenwasserstoff nicht abspaltbar sein, denn das Dehydrierungsprodukt würde sich dann auf keine Weise klassisch formulieren lassen. Nur eine bisher nicht realisierte *m-chinoide* Formulierung würde das ermöglichen.



¹ CLAR, E.: B. 69, 1686 (1936).

Der Kohlenwasserstoff ist bisher noch nicht dargestellt worden, sein *Oxy-diketo-Derivat* IVb (nicht Chinon!) haben R. WEISZ und KORCZYN¹ synthetisiert. Durch Einwirkung von *o*-Tolyl-magnesiumbromid auf Phthalanhydrid wird *Di-o-tolyl-phthalid* I erhalten. Aufspaltung des Lactons und Reduktion zur *Säure* II und deren Oxydation mit alkalischem Permanganat liefert die *Tricarbonsäure* III, die mit Schwefelsäure oder über das Säurechlorid mit Phosphorpentachlorid zu IV kondensiert werden kann.

Wird an Stelle von I *o*-Tolyl-*m*-xylyl-phthalid bzw. Di-*m*-(oder-*p*)-xylylphthalid verwendet, so erhält man durch die gleichen Operationen eine *Mono-* bzw. *Dicarbonsäure* von IV².

Das *Keton* IV ist eine blaue Verbindung, die wohl eher als Anthranol-Derivat IVb als Triphenylmethan-Derivat IVa aufzufassen ist, da mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin Veresterung eintritt. Bei der Reduktion verhält sich IV nicht als Chinon, sondern bildet mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor die sekundären *Alkohole* Va bzw. Vb neben dem *Coeranthren-Derivat* VI. Mit Essigsäureanhydrid bildet V eine *Triacetyl-Verbindung*³. Ähnliche Reduktionsprodukte sind auch aus der *Mono-carbonsäure* von IV erhalten worden².

¹ WEISZ, R., u. KORCZYN: Mh. Chem. **45**, 207 (1924).

² WEISZ, R., u. FR. MÜLLER: Mh. Chem. **59**, 128 (1932). — R. WEISZ, A. SPITZER u. J. L. MELZER: Mh. Chem. **47**, 307 (1926).

³ WEISZ, R., u. FR. MÜLLER: Mh. Chem. **65**, 129 (1934).

Namenverzeichnis.

(Firmennamen werden nur im Patentverzeichnis wiedergegeben.)

- Abramow, W. S. 178, 191.
Adams, R. 99, 141.
Adelson 112.
Agallidis 49.
Agliardi, N. 49.
Akin 145.
Alder, K. 12, 59, 126, 128.
Allen, C. H. F. 174, 291, 296.
Anderson 121.
Anschütz 121, 127, 128.
Anton, E. 270, 271, 272.
Appenrodt 17, 123.
Arbusow, B. A. 178, 191.
Armstrong 12, 95.
Attarashi 295.
Atterberg 121.
Atti 243.
Attree 235, 242.
Auslaender 186.
Auwers, K. von 57.
Avenarius, R. 65, 80, 81, 155, 156, 163, 180, 189.
- Bachmann, W. E. 17, 68, 100, 102, 103, 108, 109, 112, 133, 134, 136, 139, 140, 143, 145, 148, 150, 177, 212, 214, 216, 238, 299.
Baddar 292.
Badger 127, 133, 135.
Badoche, M. 282.
Baker, W. 53.
Balhorn 122.
Bally, O. 291, 298.
Bamberger 58, 59, 94, 99, 108, 115, 116, 124, 197, 204, 287.
Barbaro 243.
Bardhan 98.
Barkow 287, 289.
Barnett, A. J. G. 293.
Barnett, E. de Barry 10, 11, 78, 95, 98, 124, 125, 127, 128, 141, 149, 172, 297.
Barré, R. 15.
- Barry 66, 67, 68, 109, 138, 145, 147, 211.
Battagay 125.
Bauer, K. H. 71.
Bayer, A. von 73.
Bayer, O. 124, 127, 171, 202, 297, 300.
Bayerle 73.
Beach 62.
Becchi, von 122.
Becker, H. 40, 82, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 208, 211, 216, 221, 245, 246, 258, 287, 305, 307.
Bednjagina 224.
Behr 121.
Benndorf 225, 227.
Bensa, F. 226.
Bentley 84, 168, 192.
Berchet 175.
Bergel, F. 92, 101.
Bergk 224.
Bergmann, E. 102, 103, 107, 113, 117, 120, 135, 138, 140, 170, 172, 174, 176.
Bergmann, F. 103, 107, 140, 170, 176.
Berlin, T. 140, 169.
Bernardi 295.
Bernhard 72.
Berthelot, M. 79, 88, 121.
Berzelius 2.
Beschke, E. 109.
Bestian, H. 54.
Beyer, H. 108, 113, 158, 159.
Black 290.
Bloch 65.
Blum, O. 17, 94, 103, 138.
Bodenstein 53.
Bornstein 127.
Böttger, O. 234, 256.
Bogert 112, 145.
Bohn 251, 254.
Bondi 241.
Borsche 53, 95.
Bowden 55.
- Boyen 114.
Boyland 130.
Bradbury 136, 145.
Bradley 296.
Bradshaw 235, 242, 294.
Bradsher 136.
Branch 67.
Brandenberger 114.
Brandt 125.
Branscheid 127.
Brass, K. 12, 132, 172, 224, 225, 226, 237, 243, 261, 289, 295.
Braun, Fr. 160.
Braun, J. von 105, 107, 124, 127, 137, 171, 198, 270, 271, 272, 275, 279, 284, 286, 288, 297, 300.
Bredereck, H. 7.
Bretschneider, H. 11.
Brockway, L. O. 57, 62.
Brozek 228, 229.
Bruce 138.
Buchner 89.
Bungener 105.
Buret, R. 274, 281.
Burg 114, 115, 121.
Burgdorf 108.
Burger, H. 99, 132.
Burrows 66, 71, 145.
Butenandt, A. 71, 72, 107.
Butler 173.
- Cahn 294.
Calcott 289.
Cameron 127.
Campbell 133, 144, 210.
Canizzaro 95.
Carius 89.
Carnelutti 95.
Cason 109, 134.
Chambers, V. J. 121.
Chardonnos 185.
Charier, G. 207, 296, 297.
Chattaway 115, 116.
Chatterjee 94.
Chimamatsu 65.
Clapp 67.

- Clar, E. 5, 10, 12, 13, 14, 15, 20, 30, 32, 33, 34, 35, 40, 42, 43, 46, 65, 66, 67, 68, 74, 75, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 90, 97, 99, 100, 103, 104, 105, 107, 118, 123, 126, 128, 132, 133, 136, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 163, 164, 168, 170, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 199, 202, 204, 212, 213, 214, 216, 217, 218, 219, 220, 223, 224, 225, 226, 231, 233, 235, 236, 237, 239, 241, 243, 245, 249, 253, 257, 259, 261, 262, 268, 280, 281, 283, 287, 289, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 303, 304, 307, 309, 311.
- Clarke, H. T. 102.
- Cohen, A. 98.
- Colman 130.
- Conant 18, 43.
- Connerade 10, 11, 125.
- Cook, J. W. 1, 2, 10, 64, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 78, 80, 81, 87, 98, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 111, 112, 116, 118, 123, 124, 125, 126, 127, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 149, 152, 154, 155, 165, 166, 171, 175, 177, 179, 180, 189, 199, 200, 203, 204, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 214, 216, 219, 220, 222, 224, 230, 243, 270, 288, 297, 300, 307.
- Cook, O. W. 121.
- Coolen 211.
- Corbellini 208, 211, 243, 302.
- Corell, M. 40, 82, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 208, 211, 216, 221, 245, 246, 258, 287, 305, 307.
- Coulson 127, 128, 169, 171, 200.
- Crafts 81, 83, 90, 121, 128, 129.
- Creech 145.
- Curcăeanu, D. 103.
- Curtius 89.
- Dane 69, 137.
- Dansi, A. 67, 68, 106, 112, 133, 138, 212, 214, 216.
- Darzens, G. 288.
- Datta 94.
- Dean, P. M. 15, 173.
- Decker, H. 199, 231.
- Dehnert, H. 154, 161, 305.
- Deichler 10, 84, 168.
- Dengg 222, 229.
- Dewar, J. 122, 128.
- Dewjatow, J. B. 178, 191.
- Diefenbach 82.
- Diehl 125.
- Diels, O. 12, 59, 78, 102, 107, 126, 128.
- Dienel 130.
- Diesbach, H. de 185, 186, 190.
- Dietz, E. M. 18, 43, 65, 80, 131, 134, 142, 148, 166.
- Dilthey 178, 277.
- Dimroth 125, 130.
- Dodds 71, 116, 145, 212.
- Domagk 243, 273, 274.
- Donat 203, 221, 246, 248, 304, 307.
- Dorp, van 121.
- Dotta 286.
- Dreifuß 65.
- Dufraisie, Ch. 15, 16, 47, 126, 170, 172, 173, 174, 274, 281, 282.
- Dumas I, 121.
- Dunn 172.
- Dziewónski 131, 203, 267, 268, 278, 279, 285, 286.
- Ebert 95.
- Eck, J. C. 15, 173.
- Eckert 235, 241, 242, 278.
- Edgerton 108, 134.
- Edlessen 96.
- Eichler 226.
- Elbs 80, 121, 127, 128, 139.
- Eltzbacher 121.
- Enderlin, L. 15, 174.
- Endle 121.
- Erdmann, H. 95.
- Erdtmann, H. G. H. 162.
- Errera 290.
- Eurich 127.
- Everhard 94.
- Exleben, H. 73.
- Fairbourne 184.
- Fanta 132, 172, 224, 237, 261.
- Faraday, M. 1, 88.
- Fatejew, L. 76, 77.
- Federow 125.
- Ferko, P. 79.
- Fick, R. 160.
- Fiers-David 294.
- Fieser, L. F. 2, 16, 17, 18, 33, 37, 43, 44, 45, 54, 55, 62, 63, 65, 70, 80, 81, 100, 101, 106, 108, 109, 112, 126, 129, 131, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 142, 144, 145, 148, 166, 171, 172, 173, 203, 208, 210, 212, 275, 287, 292, 293, 301.
- Fieser, M. 106, 112, 129, 138, 145, 168, 208, 210, 275.
- Fischer, E. 11, 94.
- Fischer, O. 127.
- Fittig, R. 97, 99, 101, 269, 271, 272, 278.
- Fleckenstein 292, 293.
- Fleischer, K. 198, 291.
- Flumiani 127.
- Franks 145.
- Freund, M. 197, 198, 291.
- Friedel 81, 83, 90, 121, 128, 129, 192.
- Friedemann, O. 130.
- Friedl 84, 168.
- Friedmann, W. 114.
- Fries, K. 54, 124.
- Fritsche 121, 127.
- Fujise 120.
- Fulton 109.
- Funke 108, 109, 226, 227, 228, 230, 253, 254.
- Furnari, Fr. 223, 224, 297, 298, 299.
- Furter 114.
- Gabriel 10, 74, 130, 167, 168, 171, 172.
- Gädke, W. 78, 107.
- Galley 108.
- Gassmann 95.
- Gaverdowskaja 76, 77.
- Gebhard 269, 271, 272.
- Georgeacopol 293.
- Gerard, M. 16.
- Gesell 227.
- Ghigi, E. 207, 296, 297.
- Gibbs 96.
- Gillam, A. E. 91.
- Gilman, L. 174.

- Girard, R. 274, 281, 282.
 Gizler 285.
 Glaser, C. 97.
 Godchot 124.
 Goldberg 114.
 Goldschmiedt, G. 197,
 199, 200, 201, 202, 269,
 271.
 Goodway 127, 128, 141.
 Gorbach 228, 240.
 Goulden 127, 134, 135.
 Graebe, C. 1, 74, 79, 96,
 97, 99, 101, 105, 109,
 114, 115, 121, 122, 123,
 124, 126, 130, 131, 133,
 197, 200, 202, 204, 298.
 Grainger 10, 125, 297.
 Grandmougin 96.
 Gresly 127, 128.
 Grieneisen 24, 28.
 Grob 120.
 Groves 96.
 Gruber, H. 288.
 Guareschi 94.
 Günther, H. 127, 292,
 293.
 Guerin 211.
 Guyot, A. 128.
 Guzzi, A. 83, 231, 268.
- Haddock** 234, 235, 242.
Haddow, A. 71, 110, 136,
 145, 206, 273.
 Hall, N. F. 55.
 Haller, A. 128.
 Haller, J. W. E. 235, 242.
 Hammerschlag 125.
 Hampel 242.
 Hansgirtg 222.
 Hansley, V. L. 17.
 Harries 89, 94, 100.
 Hartwell 133.
 Haselmayer 229.
 Haskelberg 169.
 Haslewood 66, 67, 68, 69,
 70, 112, 135, 136, 137,
 138, 147, 211, 212, 216.
 Hatschek 73.
 Hatt 88, 94.
 Haworth, R. D. 85, 95,
 100, 106, 127, 131.
 Hawran, B. 65, 80, 152.
 Hayashi 256.
 Heilbron 234.
 Heinle 100.
 Heller 83, 95, 126, 129,
 130, 140, 168, 171.
 Henkels 277.
 Henzold 122.
 Herold 121.
- Hershberg, E. B. 106,
 112, 133, 135, 136, 138,
 144, 145, 171, 203, 208,
 210, 212, 275, 287.
 Hertel, E. 199, 224.
 Herzenberg 303.
 Hewett 66, 67, 68, 78, 87,
 98, 101, 104, 108, 109,
 110, 111, 112, 113, 116,
 117, 118, 127, 128, 132,
 133, 136, 138, 145, 147,
 149, 200, 203, 204, 206,
 207, 208, 209, 210, 211,
 212, 214, 216, 219, 220,
 224, 259, 288.
 Hey, D. H. 91.
 Hieger, I. 65, 66, 67, 68,
 87, 116, 132, 136, 138,
 141, 145, 147, 149, 152,
 154, 165, 166, 171, 177,
 179, 180, 189, 207, 208,
 209, 211, 212, 224, 230.
 Hilcken 130.
 Hinsberg 12.
 Hirn 114, 115.
 Hirsch 226, 228, 229.
 Hodgkinson 121.
 Hönig 146.
 Hönigsberger 109.
 Höfli 106, 114.
 Hofmann, A. H. 79, 97,
 115, 121.
 Hofmann, A. W. 1, 88.
 Hofmeister, R. 168.
 Holleman 101.
 Homer, A. 114, 146, 222.
 Horclois, R. 170.
 Hornuff, G. von 154.
 Houpillart 172.
 Huang 99.
 Hückel, E. 2, 51, 57, 59,
 61.
 Hückel, W. 11.
- Iball** 67.
 Ichikawa 65.
 Ingold, C. K. 57.
 Ioffe, I. S. 237.
 Ipatiew 124.
 Ipavic 226, 230.
 Irie, K. 295.
 Irmisch 105, 107.
- Jaccard**, G. 294.
 Jackson 121.
 Jacowlew 124.
 Jadhav 296.
 Jeanes, A. 99, 141.
 Jockel 108.
- John, Fr. 10, 15, 46, 65,
 78, 79, 80, 81, 90, 152,
 153, 154, 155, 156, 180,
 181, 182, 183, 184, 189.
 Johnson 134, 135.
 Jones, H. O. 122, 128.
 Jones, R. N. 135.
 Jones, T. O. 55.
 Jones, W. O. 294.
 Joshel, L. M. 111, 112.
- Kämmerer** 130.
 Kaffer, H. 102.
 Kagehira, I. 200.
 Kalb 242, 243.
 Kamp, J. van de 99, 100.
 Karplus, M. 278.
 Karsten, A. 78, 102.
 Kaufmann 168.
 Kekulé 1, 2, 28, 52, 53,
 54, 57, 60, 62, 89.
 Kennaway 65, 66, 67, 68,
 116, 136, 138, 141, 145,
 147, 149, 152, 154, 165,
 166, 171, 177, 179, 180,
 189, 211, 212, 214, 216,
 230, 243.
 Kirchmayr 228.
 Kirschbaum, G. 288.
 Kirschelt 94.
 Klar 55.
 Kleinenberg 216.
 Kleyne 290.
 Klinger 120.
 Klingler 117, 142, 144.
 Kloetzel 299.
 Knapp, E. 273.
 Kögl, F. 73.
 Koelsch, C. F. 15, 173,
 288, 290, 291.
 Körding, P. 78.
 Kohler, E. P. 15.
 Kohlrausch, K. W. F. 54,
 57.
 Koreczyn 312.
 Krämer 97, 105, 127.
 Kränzlein, G. 82.
 Kramers 121.
 Krěmař 122.
 Krollpfeiffer 127.
 Kruber, O. 88, 95, 100,
 197, 270, 271.
 Kuh, H. 5, 8.
- Lacassagne** 71.
 Ladner 100.
 Lagodzinski 130.
 Lande, L. M. F. van de
 12, 89.
 Langstein 287.

- Laube 231.
 Lauer 295.
 Laurent 1, 121.
 Lavaux 127.
 Lawrence, C. A. 98, 111,
 132, 141, 144, 149, 270.
 Lawson 71, 116, 145,
 212.
 Leeds 94.
 Lenko 246.
 Lennard-Jones, J. E. 53.
 Lentz 297.
 Leonhard 178.
 Leroux 94.
 Lespieaux 114.
 Lesser 130.
 Letny 121.
 Leupold 10, 74, 167, 168,
 171, 172.
 Levi, A. A. 130.
 Lévy, A. 288.
 Lewis, S. N. 47.
 Leyko 285.
 Lieb 105, 110.
 Liebermann 1, 74, 93,
 105, 107, 108, 115, 121,
 122, 124, 125, 126, 168,
 298.
 Liegeois 208, 211.
 Liepmann 269, 272.
 Limpricht 121, 127.
 Linebarger 127.
 Linke 125.
 Linner 226, 227, 253.
 Linström, G. F. 26.
 Lippmann 126.
 Lock, G. 202.
 Lodter 94, 99, 124.
 Löb, W. 79.
 Lombardi, L. 14, 99, 100,
 103, 104, 105, 107, 139,
 140, 142, 143, 145, 147,
 149, 151, 175.
 Long jr., L. 203, 212.
 Lonnes 120.
 Lorber 226, 228.
 Lothian, O. M. 53.
 Lothrop, W. C. 54, 55.
 Lotte 174.
 Low 127, 128.
 Lowry, R. A. 172.
 Lüttringhaus 160, 252,
 253, 254, 257, 294.
 Maisin 208, 211.
 Maki, T. 253, 256, 257.
 Manchot 16.
 Mannich 76, 77, 102, 104.
 Mansfeld, J. 235, 241.
 Mansfield, Ch. 1, 88.
 Manz 137, 271, 272, 275,
 284, 288.
 Marschalk, Ch. 10, 17, 77,
 85, 125, 162, 184, 186,
 187, 193, 195, 196, 222,
 228.
 Marrison 127.
 Martin 292, 293.
 Marvel, C. S. 15, 173.
 Marx 95, 100, 127, 128.
 Mathiowetz 169, 176, 184.
 Matthews 11, 127, 128.
 Mavin, C. R. 106, 131.
 Mayer, Fr. 110, 127, 131,
 288, 292, 293.
 Mayer, K. 73.
 Mayneord 66, 67, 93, 99,
 107, 112, 115, 116, 136,
 138, 141, 145, 149, 152,
 154, 165, 166, 171, 177,
 179, 180, 189, 209, 212,
 230.
 Meerwein 291.
 Megrav 127.
 Meisenheimer 10, 11, 125.
 Melzer 312.
 Merz 95.
 Meyer, H. 79, 97, 115,
 121, 241.
 Meyer, K. 78, 162, 163,
 203, 204, 218, 221, 232,
 241, 243, 245, 246, 248,
 253, 255, 262, 263, 264,
 266, 278, 279, 305, 307.
 Meyer, K. H. 17, 124, 125.
 Meyer, R. 197, 207.
 Mezger 99.
 Michael 167.
 Michaelis 197.
 Michel 96.
 Mills, M. 184.
 Mills, W. H. 52, 62, 63.
 Minajew, W. 125, 235,
 242.
 Mitchell 224.
 Mitscherlich 1, 88.
 Mörgeli 114.
 Morelli 138.
 Morgan 127, 128, 171, 224.
 Morton 67.
 Mosettig, E. 99, 100, 132.
 Mouneyrat 121.
 Moureu, C. 15, 173, 174,
 175.
 Müller, Eugen 17, 22, 47,
 48, 49, 50, 57, 59.
 Müller, Eugen (Funke
 u. —) 108, 109.
 Müller, Fritz 312.
 Müller, Hans 99.
 Müller, Hermann 95.
 Müller, Johannes 256.
 Müller, Walther 303, 307.
 Müller-Rodloff, I. 47, 59.
 Münzberg, F.K. 55, 56, 62.
 Nagai, Y. 253, 256.
 Nathanson 167.
 Nenitzescu, C. D. 103.
 Neresheimer 252, 253, 254,
 257, 294.
 Neuhoff, R. 94.
 Neuhoff, H. 48.
 Neumann, H. 82, 154,
 217, 218.
 Newman, M. S. 108, 111,
 112, 134, 135, 136, 138,
 144, 145, 203, 212, 275.
 Nietzki 92.
 Nixon 52, 62, 63, 78.
 Noculak 226, 260.
 Oberling 211.
 Ochwat, P. 86, 96.
 Oesterlein, M. 104, 171.
 Oppenheimer 110.
 Orndorff 127.
 Ostermayer, E. 97, 99,
 101, 278.
 Ouroussoff, N. 125.
 Overbaugh 291, 296.
 Pampel 95.
 Parnas 96.
 Parone 121.
 Passey 64.
 Patterson 7, 8.
 Pauling, L. 2, 57, 60, 62,
 63.
 Peak, D. A. 106.
 Pechmann, von 95.
 Pence 17, 140, 143, 148,
 150, 177.
 Penney, W. G. 62, 63.
 Pereira 222.
 Perger, von 123.
 Perkin, A. G. 11, 121, 124,
 234, 235, 242, 294, 297.
 Perrier 126.
 Peter 133.
 Peters, M. 18, 43, 126,
 134, 135.
 Pfaff 160, 162.
 Pfannenstiel 92.
 Pfeiffer 12.
 Philip 197, 204, 287.
 Philippi, E. 84, 184, 186.
 Pieroni 295.
 Pirrone, Fr. 102.
 Pitschak 115.
 Pochwalski 286.

- Podloucky, F. H. 73.
 Polak 169, 239.
 Pongratz 226, 227, 251,
 253, 254.
 Posner 168.
 Postowski 224.
 Potschiwuscheg 235, 246.
 Pott, P. 64.
 Pragierowa, R. 292.
 Pritchard 295.
 Pschorr, R. 86, 97, 101.
 Pummerer, R. 160, 162,
 278.
 Pursell 293.
- Radziszewski** 93.
 Raichle 210, 211.
 Rakitin 124.
 Ramage 105, 108.
 Rath, E. 198.
 Raudnitz, H. 124.
 Rehländer 285.
 Reinsch 137, 288.
 Reiss, K. H. 25.
 Rennhak 68, 208, 209,
 210, 212.
 Retze, E. 198.
 Reuss 222, 230.
 Reutter, J. 288.
 Richter, Fr. 9.
 Richter, H. J. 15, 173.
 Richter, J. 158, 159.
 Riegelbauer, G. 160, 162.
 Riiber 93.
 Ristic 108.
 Ritt 131.
 Robertson, J. M. 63.
 Robinson, A. M. 68, 70,
 71, 109, 110, 112, 134,
 135, 136, 137, 145, 212,
 214, 216, 300.
 Robinson, R. 105, 106,
 108, 290.
 Roe 67, 93, 99, 107, 115,
 135, 209.
 Roffo, A. H. 65.
 Roka 298.
 Rondoni 208, 211, 230,
 243.
 Rosenhauer, E. 160, 162.
 Rosenwald 290, 291.
 Roser 167.
 Rule 293, 302.
 Ruzicka 106, 114, 116.
- Sako, S. 214.
 Sander 17.
 Sandquist 99.
 Sannie 211.
 Sapper 127.
- Sauernheimer 95.
 Schaarschmidt 293, 303.
 Schade 95.
 Schaefer 277.
 Scharwin 227.
 Scheibe, G. 24, 26, 28.
 Schiedt, B. 239.
 Schillak, R. 120.
 Schilling, K. 124.
 Schimka 228, 240.
 Schlenk, W. 17, 94, 123,
 278.
 Schlichting 69.
 Schlieszl, von 222, 229.
 Schmid 226.
 Schmidt, G. 95.
 Schmidt, H. 102.
 Schmidt, J. 99, 100, 108.
 Schmidt, M. von 269.
 Schmidt, V. 186, 190.
 Schmitz 278.
 Schniederschitsch 225.
 Schön, K. 14, 105, 133,
 139, 143, 151, 155, 171,
 175, 177, 199, 208, 209,
 210.
 Schönberg, A. 47, 98.
 Schöpfer 222, 228.
 Schöll, R. 4, 5, 8, 78, 81,
 82, 121, 127, 133, 134,
 161, 162, 163, 185, 203,
 204, 217, 218, 221, 232,
 234, 235, 241, 242, 243,
 245, 246, 248, 249, 253,
 255, 256, 261, 262, 263,
 264, 266, 278, 279, 291,
 292, 294, 297, 298, 300,
 304, 305, 307, 308, 309.
 Schramm 121.
 Schroeter 53, 84, 99, 124,
 168, 171.
 Schülke 95, 126, 129, 130.
 Schürch, O. 109, 211.
 Schultz, G. 102, 121,
 197.
 Schultze, E. 130.
 Schulze, K. E. 95.
 Schwab, G. M. 49.
 Schwarzer 125.
 Schwenk 252.
 Schwinger 133.
 Scott, C. M. 71, 206, 273.
 Scott, J. D. 71, 206, 273.
 Scott, N. D. 17.
 Sedlmayer 203, 219.
 Seer, C. 78, 82, 121, 127,
 128, 185, 203, 222, 227,
 235, 245, 246, 248, 255,
 292, 294, 298, 308, 309.
 Seka 186.
- Seligman, A. M. 70, 81,
 134, 135, 136, 137, 138,
 145, 275, 301.
 Sengupta 98.
 Shaw 290.
 Shear 138, 145, 211, 275.
 Sheldrick 127.
 Sherman, J. 60, 63.
 Sieglitz 127, 128, 131, 288.
 Silbermann 216, 287, 289.
 Simonsen, J. L. 294, 295.
 Skrabal 226, 260.
 Smith, C. 53.
 Smith, R. F. 302.
 Spencer 294.
 Spiegel 107, 115.
 Spilker 97, 105, 107, 108.
 Spitzer 312.
 Springer 226, 228.
 Ssoborowski 227.
 Staudinger 121.
 Steffenoni 302.
 Stelzner, R. 5, 8.
 Sternbach 203.
 Stimmler 222, 230.
 Streeck, H. 40, 82, 201,
 202, 203, 204, 205, 206,
 208, 211, 216, 221, 245,
 246, 258, 287, 305, 307.
 Struve 103, 109.
 Sugiura, K. 65.
 Suknarowski 285.
 Suszko, J. 120, 278, 279,
 290.
 Sutton, L. E. 63.
 Szych 290.
- Taeger 197, 207.
 Tänzer 235, 242, 245, 261,
 262.
 Takata 225.
 Tanaka 130.
 Taylor, N. W. 47.
 Tengler 224, 225.
 Thal 17, 123.
 Thiele 28, 122.
 Thomann 114.
 Thomas, Fr. 168, 192.
 Thomaschek 235, 242.
 Thomsen, H. 107.
 Tietze, E. 202.
 Tinker 289.
 Titz, I. 76, 77.
 Troger 226, 228, 241, 260.
 Trümpy 96.
 Trześciński 203.
 Tsutsui 65.
 Turkevich, I. 53.
 Turski, J. S. 292.
 Twort 109.

- Uchida 225.
 Ullmann, F. 91, 235, 245.
 Unterkreuter 225, 228.
 Unverdorben 1.
 Velluz 136, 173, 174.
 Vetter, H. 14, 105, 171,
 177, 199, 208, 209, 210,
 211.
 Vollmann, H. 40, 82, 201,
 202, 203, 204, 205, 206,
 208, 211, 216, 221, 245,
 246, 258, 287, 305, 307.
 Vongerichten 97, 197.
 Voswinckel 172.
 Waldmann 115, 146, 147,
 169, 176, 184, 239.
 Waldschmidt-Leitz 73.
 Walker, J. F. 17.
 Walker, T. K. 290.
 Wallagh 12, 89.
 Wallenstein, H. 65, 80,
 81, 142, 145, 149, 163.
 Walter 114, 115.
 Wanag 168.
 Wanka 154, 161, 234.
 Warren, F. L. 98, 292.
 Watson 128.
 Weerth, de 172.
 Wegscheider 201.
 Weidlich, H. A. 115, 116,
 119, 260.
 Weinmayr 207, 223, 289.
 Weiß, R. 273, 312.
 Weiß, V. 89, 94, 100.
 Weißgerber, R. 87, 95.
 Weitzenböck 105, 110,
 117, 142, 144, 197, 221,
 222, 227.
 Weizmann, A. 135, 172.
 Weizmann, Chaim 169,
 170, 176.
 Weizmann, Charles 10,
 84, 168, 192.
 Wende 128.
 Wenger 228, 229, 298.
 Werner 120.
 Whattam 235, 242.
 Wheland, G. W. 60.
 White 121.
 Wibaut, I. P. 12, 89.
 Wiegand 127.
 Wieland 69, 124, 137.
 Wiesemann 295.
 Willemart 175.
 Willstätter 88, 92, 94, 96.
 Windaus 68, 208, 209,
 210, 211, 212.
 Winkler 232, 264, 266.
 Winterstein, A. 14, 105,
 109, 133, 139, 143, 151,
 155, 171, 175, 177, 199,
 208, 209, 210, 211.
 Wittig, G. 50.
 Wizinger 12.
 Wohl 96.
 Wojak 290, 291.
 Wolf 228.
 Wolfbauer 226, 227, 253.
 Worms, de 68, 112, 135,
 212, 214, 216, 300.
 Würth 197.
 Yamagiwa 65.
 Yoda 235.
 Yoshida 64.
 Young, P. C. 108.
 Zahn, K. 86, 96, 124, 125,
 169.
 Zelinski, N. D. 76, 77.
 Zerbe 107.
 Zetter 100.
 Ziegler, E. 228, 238, 241.
 Ziegler, K. 59, 127.
 Zincke, Th. 121.
 Zinke, A. 222, 225, 226,
 227, 228, 229, 230, 238,
 240, 241, 253, 254, 260,
 298.
 Zsuffa 108, 126.
 Zwecker, O. 140.

Patentverzeichnis.

(Von den neueren Patenten gleichen Inhaltes in mehreren Staaten wird hier stets jenes verzeichnet, welches im Chemischen Zentralblatt referiert wird.)

Deutsche Reichspatente.

Nr.	Jahr	Inhaber	Seite
76280	1893	Société Anonyme des Matière Colorante et Produits Chimiques de St. Denis	125
91202	1896	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	96
175067	1905	R. Scholl	245, 246
176018	1904	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	291
176019	1904	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	291
181176	1904	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	300
185221	1904	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	251, 254
185222	1904	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	254, 256
186596	1906	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	246
186882	1906	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	231
188193	1905	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	254, 256
190799	1906	R. Scholl	235
193959	1906	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	294, 295
194252	1906	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	252
194328	1906	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst . . .	140
197933	1906	R. Scholl	245
211927	1908	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	246
212019	1908	R. Scholl	245
217570	1909	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	254, 256
220580	1909	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	246
226215	1909	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	256
234749	1910	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	254, 256
234912	1911	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	94
238980	1910	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	246
239671	1910	R. Scholl	245, 255, 292, 300
241624	1911	R. Scholl	133
243077	1911	R. Scholl	133
251695	1911	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	125
259370	1912	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	254, 256
260020	1912	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	254, 256
260662	1911	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst . . .	166
268504	1912	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	246
278424	1913	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	246
280710	1913	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	254, 256
280787	1913	Kalb	242
283066	1913	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	250, 287
283106	1912	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst . . .	125
283365	1913	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	250
287250	1913	Kalb	243
287270	1913	R. Scholl	245
289133	1914	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst . . .	125
292356	1914	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst . . .	125
298345	1916	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	85, 168, 186
346673	1918	Tetralingesellschaft	168

Deutsche Reichspatente (Fortsetzung).

Nr.	Jahr	Inhaber	Seite
350 738	1919	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	160
353 221	1920	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	160
379 822	1916	Wohl	96
386 040	1918	Hansgörg	222
390 619	1921	Pereira	222
391 825	1921	Pereira	222
394 437	1922	Pereira	222
394 794	1921	Kalle & Co., A.-G.	227
395 691	1922	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	256
398 485	1922	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	256
402 640	1922	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	256
403 394	1923	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	256
407 838	1922	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	254
408 117	1921	Tetralingesellschaft u. Schroeter	171
408 513	1922	Kalle & Co., A.G.	227, 250
410 011	1923	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst	295
411 013	1922	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	256
412 053	1922	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst	82, 215
412 120	1922	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	230
413 738	1923	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst	256
413 942	1923	Kalle & Co. A.G.	251
414 203	1923	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst	254, 256
414 924	1923	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst	254, 256
416 208	1921	Scottish Dyes Ltd., Murell Hill Works	254, 256
417 068	1921	Scottish Dyes Ltd., Murell Hill Works	256
418 639	1921	Scottish Dyes Ltd., Murell Hill Works	254, 256
420 146	1923	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst	256
420 147	1923	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst	256
420 412	1923	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst	82, 215
423 283	1923	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst	82, 215
423 720	1924	Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst	82, 215
424 881	1923	Kalle & Co. A.G.	254
426 711	1924	I. G. Farbenindustrie A.G.	82, 215
430 557	1924	I. G. Farbenindustrie A.G.	218
430 558	1924	I. G. Farbenindustrie A.G.	215, 309
431 774	1922	I. G. Farbenindustrie A.G.	296
431 775	1924	I. G. Farbenindustrie A.G.	252
432 178	1923	Kalle & Co. A.G.	228
435 533	1925	I. G. Farbenindustrie A.G.	254, 256
436 077	1924	I. G. Farbenindustrie A.G.	253
436 533	1925	I. G. Farbenindustrie A.G.	252
436 828	1922	I. G. Farbenindustrie A.G.	254, 256
436 829	1922	I. G. Farbenindustrie A.G.	256
436 887	1924	I. G. Farbenindustrie A.G.	256
436 888	1924	I. G. Farbenindustrie A.G.	252
438 478	1922	I. G. Farbenindustrie A.G.	256
440 890	1924	I. G. Farbenindustrie A.G.	215
441 748	1924	I. G. Farbenindustrie A.G.	295
442 511	1924	I. G. Farbenindustrie A.G.	256
443 022	1924	I. G. Farbenindustrie A.G.	295
443 610	1923	I. G. Farbenindustrie A.G.	256
445 889	1925	I. G. Farbenindustrie A.G.	252
446 187	1925	I. G. Farbenindustrie A.G.	220
448 262	1924	I. G. Farbenindustrie A.G.	252
451 122	1922	I. G. Farbenindustrie A.G.	256
451 907	1924	I. G. Farbenindustrie A.G.	302
452 063	1925	I. G. Farbenindustrie A.G.	302
452 449	1922	I. G. Farbenindustrie A.G.	256

Deutsche Reichspatente (Fortsetzung).

Nr.	Jahr	Inhaber	Seite
453 135	1925	I. G. Farbenindustrie A.G.	252
453 768	1925	Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. Main	283, 297
454 945	1924	I. G. Farbenindustrie A.G.	303, 308
456 583	1926	I. G. Farbenindustrie A.G.	262
457 494	1926	I. G. Farbenindustrie A.G.	262
458 710	1926	I. G. Farbenindustrie A.G.	262
471 021	1925	I. G. Farbenindustrie A.G.	295
471 377	1926	I. G. Farbenindustrie A.G.	163
481 819	1925	I. G. Farbenindustrie A.G.	128, 135, 139, 142, 154, 159, 164
483 229	1927	I. G. Farbenindustrie A.G.	215
487 725	1926	I. G. Farbenindustrie A.G.	162, 253
488 604	1925	I. G. Farbenindustrie A.G.	295
488 608	1926	I. G. Farbenindustrie A.G.	292
489 571	1926	I. G. Farbenindustrie A.G.	288
490 358	1926	I. G. Farbenindustrie A.G.	288
491 089	1926	I. G. Farbenindustrie A.G.	288
494 111	1927	I. G. Farbenindustrie A.G.	211
499 320	1927	I. G. Farbenindustrie A.G.	296
501 082	1928	I. G. Farbenindustrie A.G.	296
501 083	1928	I. G. Farbenindustrie A.G.	296
501 610	1927	I. G. Farbenindustrie A.G.	296, 303
502 042	1927	I. G. Farbenindustrie A.G.	296
506 439	1926	I. G. Farbenindustrie A.G.	303
507 558	1928	Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. Main	243
512 403	1925	I. G. Farbenindustrie A.G.	135
515 327	1926	I. G. Farbenindustrie A.G.	296
518 316	1927	I. G. Farbenindustrie A.G.	82, 216, 217
549 206	1930	I. G. Farbenindustrie A.G.	249
550 712	1930	I. G. Farbenindustrie A.G.	283
551 447	1930	I. G. Farbenindustrie A.G.	249
552 269	1927	I. G. Farbenindustrie A.G.	292
553 000	1930	I. G. Farbenindustrie A.G.	248, 249
554 879	1926	I. G. Farbenindustrie A.G.	288
555 180	1929	I. G. Farbenindustrie A.G.	82, 216, 217
557 249	1930	I. G. Farbenindustrie A.G.	295
566 518	1930	I. G. Farbenindustrie A.G.	234
568 034	1930	I. G. Farbenindustrie A.G.	234
568 783	1931	I. G. Farbenindustrie A.G.	296
571 523	1930	I. G. Farbenindustrie A.G.	234
574 189	1930	Verein f. Chemische u. Metallurg. Produktion, Aussig	203, 219
575 953	1931	I. G. Farbenindustrie A.G.	271
576 131	1931	I. G. Farbenindustrie A.G.	248
576 466	1931	I. G. Farbenindustrie A.G.	283
577 560	1930	I. G. Farbenindustrie A.G.	234
579 653	1931	I. G. Farbenindustrie A.G.	308
580 010	1930	I. G. Farbenindustrie A.G.	234
589 145	1932	I. G. Farbenindustrie A.G.	203, 219
589 639	1932	I. G. Farbenindustrie A.G.	283
590 579	1932	I. G. Farbenindustrie A.G.	219
591 496	1932	I. G. Farbenindustrie A.G.	191, 293, 304, 309, 310
594 564	1932	I. G. Farbenindustrie A.G.	298
595 025	1932	I. G. Farbenindustrie A.G.	165
596 191	1932	I. G. Farbenindustrie A.G.	105
596 592	1932	I. G. Farbenindustrie A.G.	298
597 325	1932	I. G. Farbenindustrie A.G.	293
611 512	1933	I. G. Farbenindustrie A.G.	283
614 940	1932	I. G. Farbenindustrie A.G.	287
617 106	1933	I. G. Farbenindustrie A.G.	108

Deutsche Reichspatente (Fortsetzung).

Nr.	Jahr	Inhaber	Seite
619246	1934	E. Clar	293
623592	1934	I. G. Farbenindustrie A.G..	108
624918	1932	I. G. Farbenindustrie A.G..	272, 275, 277
636456	1934	I. G. Farbenindustrie A.G..	295
639240	1934	I. G. Farbenindustrie A.G..	197
640580	1934	I. G. Farbenindustrie A.G..	197
642650	1934	I. G. Farbenindustrie A.G..	228, 240
644537	1935	I. G. Farbenindustrie A.G..	296, 309
650058	1934	I. G. Farbenindustrie A.G..	104
651677	1934	I. G. Farbenindustrie A.G..	225, 259
652912	1934	I. G. Farbenindustrie A.G..	108, 158
654201	1934	I. G. Farbenindustrie A.G..	197
654283	1934	I. G. Farbenindustrie A.G..	104
655649	1936	I. G. Farbenindustrie A.G..	279, 280
656554	1936	I. G. Farbenindustrie A.G..	279
691644	1934	I. G. Farbenindustrie A.G..	194
693862	1936	I. G. Farbenindustrie A.G..	286
695031	1936	I. G. Farbenindustrie A.G..	221

Amerikanische Patente.

1285117	1917	Gibbs	96
1601319	1924	E. I. du Pont de Nemours & Co..	291
1626392	1920	E. I. du Pont de Nemours & Co..	291
1706493	1927	Grasselli Dyestuff Corp.	162, 253
1713571	1926	Grasselli Dyestuff Corp.	291
1955135	1932	General Aniline Works, Inc.	295
1990506	1932	E. I. du Pont de Nemours & Co..	295
1991687	1933	E. I. du Pont de Nemours & Co..	219, 234
2073662	1934	E. I. du Pont de Nemours & Co..	299
2145051	1937	General Aniline Works, Inc.	290
2145905	1937	E. I. du Pont de Nemours	207, 223, 288
2163110	1938	Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel	290
2170020	1937	E. Clar	68, 74, 216
2179920	1938	E. Clar	231
2182242	1938	E. I. du Pont de Nemours & Co..	17, 94

Belgische Patente.

427268	1938	I. G. Farbenindustrie A.G..	197, 204, 260, 264
--------	------	-------------------------------------	--------------------

Englische Patente.

208721	1923	Comp. Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies Établissements Kuhlmann	222
208722	1923		
243026	1925	Kalle & Co. A.G..	295
251270	1926	I. G. Farbenindustrie A.G..	127, 128, 131
251313	1924	Scottish Dyes, Ltd..	296
260000	1926	I. G. Farbenindustrie A.G..	298
260998	1926	Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. Main	243
279506	1927	I. G. Farbenindustrie A.G..	95
280217	1927	Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. Main	243
286669	1928	I. G. Farbenindustrie A.G..	243
287050	1928	I. G. Farbenindustrie A.G..	217
289585	1927	I. G. Farbenindustrie A.G..	126
291347	1927	I. G. Farbenindustrie A.G..	95
295600	1928	Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. Main	243
297129	1927	I. G. Farbenindustrie A.G..	291
300331	1927	I. G. Farbenindustrie A.G..	296
303389	1927	I. G. Farbenindustrie A.G..	12

Englische Patente (Fortsetzung).

Nr.	Jahr	Inhaber	Seite
304 613	1929	Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. Main	243
308 651	1929	I. G. Farbenindustrie A.G.	300
321 916	1928	I. G. Farbenindustrie A.G.	295
322 745	1928	I. G. Farbenindustrie A.G.	296
327 712	1928	I. G. Farbenindustrie A.G.	243
353 113	1930	I. G. Farbenindustrie A.G.	165
359 937	1930	I. G. Farbenindustrie A.G.	296
362 965	1930	I. G. Farbenindustrie A.G.	249
366 472	1930	R. Sedlmayer	203, 219
368 930	1931	I. G. Farbenindustrie A.G.	165
382 877	1932	I. G. Farbenindustrie A.G.	203, 245
407 194	1933	I. G. Farbenindustrie A.G.	108
419 062	1933	I. G. Farbenindustrie A.G.	299
431 795	1934	I. G. Farbenindustrie A.G.	87
435 254	1934	I. G. Farbenindustrie A.G.	114, 197, 271
440 285	1934	I. G. Farbenindustrie A.G.	102
459 108	1936	I. G. Farbenindustrie A.G.	87, 274
468 648	1936	Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel	272, 277
470 338	1936	I. G. Farbenindustrie A.G.	87, 260, 264
472 167	1936	I. G. Farbenindustrie A.G.	272, 297
480 882	1936	I. G. Farbenindustrie A.G.	221, 256
486 668	1936	Imperial Chemical Industries Ltd.	202
493 447	1937	I. G. Farbenindustrie A.G.	197, 204
493 508	1937	I. G. Farbenindustrie A.G.	197, 204
497 089	1937	I. G. Farbenindustrie A.G.	87, 197, 204, 260, 264
510 736	1938	I. G. Farbenindustrie A.G.	87, 260, 264

Französische Patente.

28 528	1923	Comp. Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies Établissements Kuhlmann	222
39 499	1930	I. G. Farbenindustrie A.G.	300
45 561	1934	I. G. Farbenindustrie A.G.	271
49 332	1938	I. G. Farbenindustrie A.G.	87, 197, 204, 260, 264
50 087	1938	I. G. Farbenindustrie A.G.	87
571 738	1922	Comp. Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies Établissements Kuhlmann	222
571 739	1922		
601 856	1925	R. Scholl	304
629 806	1926	I. G. Farbenindustrie A.G.	293
631 995	1927	I. G. Farbenindustrie A.G.	292
633 071	1927	I. G. Farbenindustrie A.G.	126
635 599	1927	I. G. Farbenindustrie A.G.	227
639 359	1928	I. G. Farbenindustrie A.G.	126
640 410	1927	I. G. Farbenindustrie A.G.	296
644 782	1927	I. G. Farbenindustrie A.G.	283
648 069	1928	I. G. Farbenindustrie A.G.	126
669 520	1929	I. G. Farbenindustrie A.G.	243
678 055	1929	I. G. Farbenindustrie A.G.	243
694 890	1930	I. G. Farbenindustrie A.G.	165
729 191	1932	I. G. Farbenindustrie A.G.	290, 291
754 842	1933	I. G. Farbenindustrie A.G.	293, 304, 309, 310
767 250	1934	I. G. Farbenindustrie A.G.	299
781 543	1934	I. G. Farbenindustrie A.G.	114, 197, 271
783 881	1934	I. G. Farbenindustrie A.G.	87
790 565	1935	I. G. Farbenindustrie A.G.	102
793 893	1935	I. G. Farbenindustrie A.G.	108
794 534	1935	I. G. Farbenindustrie A.G.	108

Französische Patente (Fortsetzung).

Nr.	Jahr	Inhaber	Seite
795447	1935	I. G. Farbenindustrie A.G.	239
799342	1935	I. G. Farbenindustrie A.G.	286
799356	1935	I. G. Farbenindustrie A.G.	286
803195	1936	Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel	307
803820	1936	I. G. Farbenindustrie A.G.	202
807704	1936	I. G. Farbenindustrie A.G.	274
816162	1937	I. G. Farbenindustrie A.G.	87, 197, 204, 260, 264
816853	1937	Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel	277
817584	1937	I. G. Farbenindustrie A.G.	272, 297
823261	1937	I. G. Farbenindustrie A.G.	290
834062	1938	I. G. Farbenindustrie A.G.	197, 204
843424	1938	I. G. Farbenindustrie A.G.	290

Italienische Patente.

289452	1930	I. G. Farbenindustrie A.G.	165
--------	------	----------------------------	-----

Österreichische Patente.

104133	1924	Felice Bensa	226
--------	------	--------------	-----

Schweizerische Patente.

122904	1925	Kalle & Co. A.G.	295
128993	1927	I. G. Farbenindustrie A.G.	296
130609	1927	I. G. Farbenindustrie A.G.	296
172726	1933	Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel	202
176919	1934	R. Scholl u. K. Meyer	203
179440	1935	Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel	158
198892	1937	I. G. Farbenindustrie A.G.	286
190716	1936	Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel	202
199450	1937	Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel	290

Tschechoslowakische Patente.

56604	1935	I. G. Farbenindustrie A.G.	272
P. 264—35	1935	E. Clar, übertr. an I. G. Farbenindustrie A.G. (Patent-anmeldung)	283
P. 4858—35	1935	E. Clar, übertr. an I. G. Farbenindustrie A.G. (Patent-anmeldung)	283