

0.1660 g Subst.: 0.434 g CO₂, 0.0772 g H₂O. — 0.0649 g Subst.: 10.6 ccm N (21°, 754 mm).

C₂₂H₁₉ON₅. Ber. C 71.57, H 5.1, N 18.97. Gef. C 71.33, H 5.20, N 18.82.

Unterbricht man bei der Darstellung der Substanz das Erhitzen nach 1 Stde., so läßt sich *N*-Acetyl-isatin- β -Phenyl-hydrazon nachweisen, auch konnte diese Verbindung durch Kochen der Eisessig-Lösung des Osazons mit Phenyl-hydrazin nach 1–2 Stdn. isoliert werden; ferner ließ sich bei länger als 3 Stdn. ausgedehntem Kochen die Bildung von Isatin- β -Phenyl-hydrazon beobachten.

O-Benzoyl-dioxindol.

Die früher beschriebene Verbindung wurde auch in folgender Weise erhalten: 1.5 g fein gepulvertes Dioxindol wurden in 5 g absol. Alkohol eingetragen und 4 g einer 17-proz. Lösung von alkoholischem Kali hinzugegeben. Die Substanz geht bald in Lösung, und kurz darauf erfolgt Abscheidung des K-Salzes, welches abgesaugt, mit Alkohol und dann mit Benzol gewaschen wird. Es reduziert Silbernitrat-Lösung. Wird das in Benzol suspendierte Salz unter Kühlung mit Benzoylchlorid umgesetzt, dann filtriert, mit Soda behandelt und aus Alkohol krystallisiert, so erhält man Benzoyl-dioxindol vom Schmp. 134°.

Wird das Dioxindol-Kalium in gleicher Weise mit Acetylchlorid umgesetzt, so läßt sich aus der Benzol-Lösung durch Eindampfen *O*-Acetyl-dioxindol vom Schmp. 127° isolieren. Die gleiche Substanz kann auch erhalten werden, wenn man 3 g Dioxindol mit wenig mehr als der berechneten Menge Essigsäure-anhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Zugabe von etwas Wasser erfolgt allmählich Abscheidung. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man die reine Acetylverbindung. Daß die Substanzen, ebenso wie die benzoylierte Verbindung, das Acyl in der Hydroxylgruppe enthalten, was schon durch die Bildung aus *o*-Nitrobenzoyl-mandelsäure wahrscheinlich ist, ergibt sich daraus, daß beide Substanzen, in Alkohol gelöst und mit Phenyl-hydrazin versetzt, schon allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen, in Isatin- β -Phenyl-hydrazon übergehen.

46. E. Clar: Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, I. Mitt.: Dibenzanthracene und ihre Chinone.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1928.)

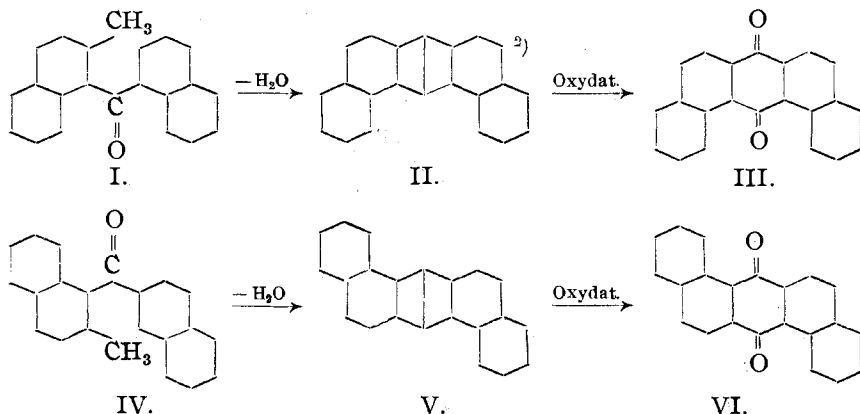
Zum Zwecke des systematischen Studiums der kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, von denen die mit 4 kondensierten Benzolkernen sämtlich bekannt sind, wurde zuerst versucht, die noch zum größten Teil unbekannten 5-kernigen Kohlenwasserstoffe darzustellen.

Bei der Synthese der Dibenzanthracene konnte mit Erfolg eine Kondensationsmethode verwendet werden, die schon von Elbs¹⁾ in der

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **35** 471 [1887], **33**, 185 [1886], **41**, 1 [1890]; B. **17**, 2848 [1884].

Anthracen-Reihe benutzt wurde und darin besteht, daß *o*-methylierte Benzophenone bei längerem Erhitzen unter Abspaltung von Wasser in Anthracene übergehen.

1,2,7,8-Dibenzanthracen (II) und 1,2,5,6-Dibenzanthracen (V) wurden in ähnlicher Weise durch Erhitzen des 2-Metho-1,1'-dinaphthylketons (I) und des 2-Metho-1,2'-dinaphthylketons (IV) dargestellt. Diese Ketone können leicht mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion durch Einwirkung von α - und β -Naphthoylchlorid auf β -Methylnaphthalin gewonnen werden. Entsprechend den höheren Siedepunkten dieser mehrkernigen Ketone verläuft die Kondensation hier sehr viel schneller als bei Elbs (l. c.).



Der Eintritt des Naphthoylrestes in die der Methylgruppe benachbarte α -Stellung des β -Methylnaphthalins ist, abgesehen von der Bevorzugung der α -Stellung des Naphthalins bei Friedel-Craftsschen Reaktionen, sofern sie bei tiefer Temperatur ausgeführt werden³⁾, durch den dirigierenden Einfluß der Methylgruppe sehr wahrscheinlich. Eine ähnliche Beobachtung konnte auch R. Scholl⁴⁾ machen: Die aus Phthalsäure-anhydrid und β -Methylnaphthalin dargestellte *o*-[2-Metho-1-naphthoyl]-benzoesäure war nicht zu dem sonst leicht erfolgenden Ringschluß zu einem 1,2-Benzanthrachinon zu bewegen, weil der Phthalsäurerest offenbar wie hier der Naphthoylrest in die der Methylgruppe benachbarte α -Stellung des β -Methylnaphthalins eingetreten war.

Aus dem 2-Metho-1,2'-dinaphthylketon (IV) könnte durch Kondensation nach der β -Stellung auch das 1,2,6,7-Dibenzanthracen entstehen. Der Umstand, daß der erhaltene Kohlenwasserstoff mit dem bereits von Weitzenböck und Klingler⁵⁾ auf anderem Wege (der die Bildung des 1,2,6,7-Dibenzanthracens ausschließt) in geringen Mengen dargestellten identisch ist, und ein zweiter bei der hier beschriebenen Synthese nicht ge-

²⁾ Mit diesen Formeln sollen die Parabindungen des Anthracens nicht zu neuem Leben erweckt, es sollen nur die den *meso*-C-Atomen des Anthracens entsprechenden reaktionsfähigsten Stellen in der Molekel gekennzeichnet werden.

³⁾ Caille, Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 393 [1911].

⁴⁾ Monatsh. Chem. **32**, 996 [1911].

⁵⁾ Monatsh. Chem. **39**, 315 [1918].

funden werden konnte, bestätigt die erste Annahme. Es zeigt sich also auch hier, daß an der leichter zugänglichen α -Stellung die Kondensation erfolgt. Das Gelingen dieser Synthese läßt demnach keinen Zweifel an den angegebenen Formulierungen bestehen.

Bemerkenswert ist die große Ähnlichkeit der beiden Kohlenwasserstoffe (II und V). Während die dazugehörigen Ketone in ihren Konstanten ziemlich verschieden sind, zeigen die Kohlenwasserstoffe in der Löslichkeit und in der Fluorescenz keine merklichen Unterschiede. Ihre Schmelzpunkte liegen nur 1° auseinander, der Misch-Schmelzpunkt dazwischen, die Schmelzpunkte ihrer Pikrate 2° und die der Chinone (III und VI) nur 1° auseinander. Nur in ihrem Verhalten im ultravioletten Licht einer Analysen-Quarz-Quecksilberlampe sind sie verschieden. Das grüngelbe 1,2,7,8-Dibenzanthracen (II, Schmp. 261°) leuchtet intensiv grüngelb auf, während das ganz schwach grünlichgelbe 1,2,5,6-Dibenzanthracen (V, Schmp. 262°) diese Erscheinung in viel geringerem Maße zeigt.

Diese Ähnlichkeit erstreckt sich sogar auf die Absorption der Lösung im Ultraviolett. Die Kurve a in der Figur auf S. 353 gilt für beide Kohlenwasserstoffe. Aus dieser merkwürdigen Erscheinung, die auch in später zu berichtenden Fällen beobachtet wurde, theoretische Folgerungen zu ziehen, behalte ich mir vor.

Die Chinone (III und VI) der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe können mühelos durch Oxydation mit Chromsäure-anhydrid in Eisessig erhalten werden. Sie zeigen die für Anthrachinon-Derivate charakteristische Eigenschaft, mit alkalischem Hydrosulfit Küpen zu geben, aus denen sie mit Luft wieder unverändert ausfallen.

Das 1,2,7,8-Dibenzanthracen will bereits Annie Homer⁶⁾ aus Tetrabrom-äthan und Naphthalin durch Einwirkung von Aluminiumchlorid erhalten haben. Das dort beschriebene Produkt zeigt jedoch keine Ähnlichkeit mit dem hier behandelten Kohlenwasserstoff. Die tief orangegelben, glänzenden, bei 267.5° schmelzenden Blättchen sollen sich in konz. Schwefelsäure permanganat-farben lösen und ein schokolade-farbenes Pikrat vom Schmp. 223–224° (Analyse fehlt) und ein in orangegelben Nadeln krystallisierendes Chinon (Analyse fehlt) vom Schmp. 335° ergeben.

In der Figur auf S. 353 ist die dort⁷⁾ angegebene Absorptionskurve des angeblichen 1,2,7,8-Dibenzanthracens wiedergegeben. Nach deren Vergleich mit der Absorptionskurve des tatsächlichen 1,2,7,8-Dibenzanthracens kann gesagt werden, daß Annie Homer einen unreinen, wahrscheinlich aus isomeren Kohlenwasserstoffen gemischten Körper erhalten hatte; da bei der Anwendung der Anschützschens Synthese in der Naphthalin-Reihe die Bildung von 4 isomeren Kohlenwasserstoffen möglich ist.

Das vermeintliche Naphthanthrachinon von Hönig⁸⁾.

Durch Verschmelzen von α -Naphthol mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhielt J. Grabowski⁹⁾, neben gefärbten Verunreinigungen, einen

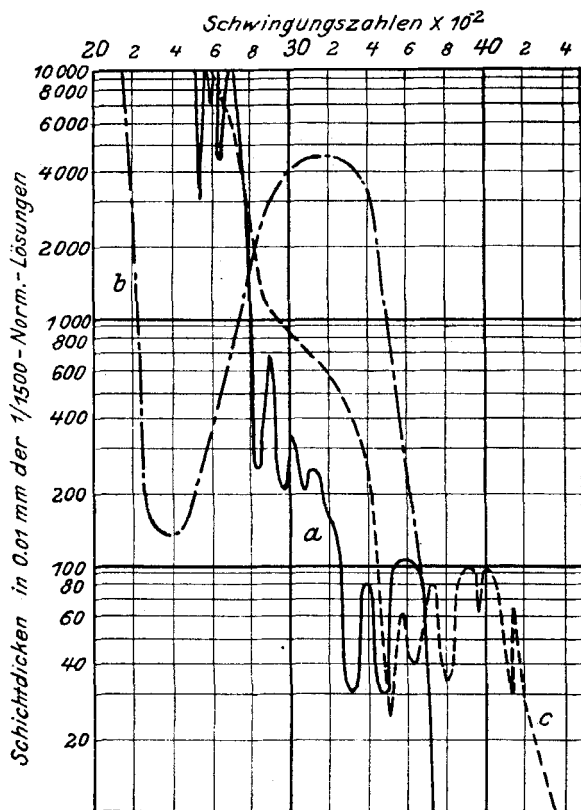
⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **97**, 1148 [1910].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **97**, 1156 [1916].

⁸⁾ Monatsh. Chem. **1**, 251 [1880].

⁹⁾ B. **4**, 661, 725 [1871].

farblosen Körper, der als „Anhydrid des Carboneins des Naphthols“ bezeichnet wird und für dessen Entstehung folgende Gleichung angegeben ist:

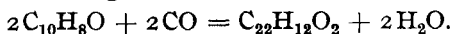


a ————— 1.2, 5.6- und 1.2, 7.8-Dibenzanthracen in Benzol.

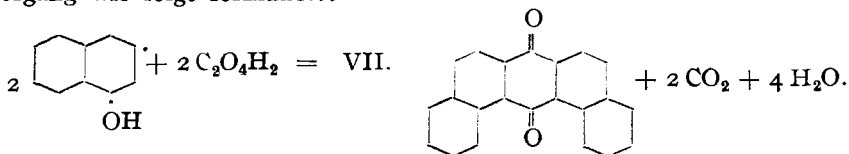
b - - - - - Kohlenwasserstoff von A. Homer und J. E. Purvis, Journ. chem. Soc. London **97**, 1156.

c - . - . - 1.2, 3.4-Dibenzanthracen in Eisessig.

Die Versuche wurden 9 Jahre später von Hönig¹⁰⁾ wieder aufgenommen. Hönig kommt nach seinen Untersuchungen zu dem Schlusse, daß bei der Schmelze ein „Dicarbonyl-dinaphthylen (Naphthanthrachinon)“ entsteht nach der Gleichung:



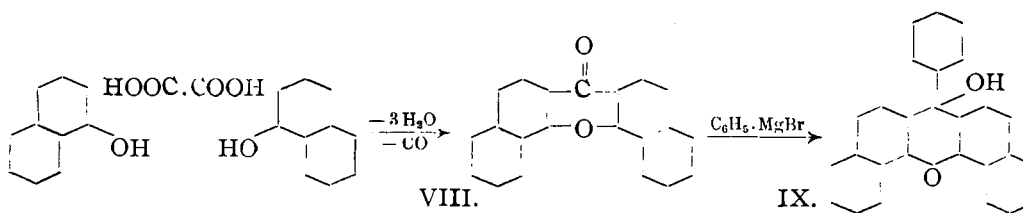
In Houben-Weyls „Methoden der organischen Chemie“¹¹⁾ wird dieser Vorgang wie folgt formuliert:



¹⁰⁾ I. c.

¹¹⁾ 2. Aufl., Bd. 8, S. 593 [1923].

Da der Körper mit dem oben beschriebenen 1,2, 7,8-Dibenzanthrachinon (VI) identisch sein müßte, wurden die Versuche von Hönig wiederholt. Das erhaltene Produkt zeigt keinerlei Eigenschaften eines Anthrachinon-Derivates. Da der Körper, wie schon Hönig ermittelte, kein Hydroxyl enthält und nach obiger Formulierung 2 Carbonyle aufweisen müßte, wurde er mit Phenyl-magnesiumbromid grignardiert. Dabei wurde die Anwesenheit nur eines Carbonyls nachgewiesen. Es bleibt also für den zweiten, nach der Analyse vorhandenen, Sauerstoff nur die Äther-Bindung übrig. Somit müßte das aus der Naphthol-Schmelze erhaltene Produkt ein Dibenzxanthon (VIII) darstellen und die Vorgänge müßten folgende sein:

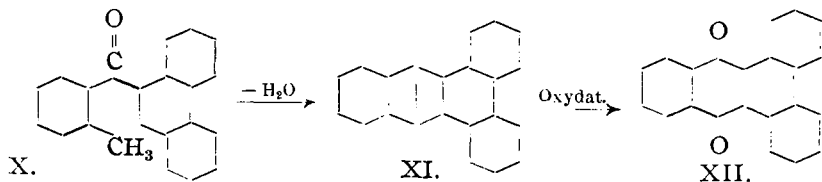


Die Erscheinungen bei der Grignardierung entsprechen den von Bünzly und Decker¹²⁾ beim Xanthon beobachteten. Das 9-Phenyl-1,2, 7,8-dibenzxanthanol (IX) vermag wie Phenyl-xanthanol mit Mineralsäuren Oxoniumsalze zu bilden. Aus Pyridin umkrystallisiert, enthält es 1 Mol. davon, das durch Erhitzen nicht ohne Zersetzung des Körpers zu entfernen ist.

Das hier behandelte Dibenzxanthon ist mit den in der Literatur¹³⁾ beschriebenen Dibenzxanthonen dem Schmelzpunkt nach nicht identisch. Von weiteren Untersuchungen wurde im Interesse der Konzentration auf das eigentliche Arbeitsgebiet abgesehen.

1,2, 3,4-Dibenzanthracen.

Das Produkt, das durch Einwirkung von *o*-Toluylochlord auf Phenanthren in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten wird, ist kein einheitlicher Körper. Es besteht zum großen Teil aus *o*-Tolyl-9-phenanthryl-keton (X), enthält aber auch Isomere. Wird dieses Keton-Gemenge einer Kondensation durch Erhitzen wie oben auch angegeben unterworfen, so erhält man ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, dessen größter, leichtest löslicher und niedrigst schmelzender Anteil das 1,2, 3,4-Dibenzanthracen (XI) darstellt:



¹²⁾ B. **37**, 2931 [1904].

¹³⁾ Bender, B. **13**, 702 [1880], **19**, 2266 [1886]; St. v. Konstanecki, B. **25**, 1641 [1892]; Strohbach, B. **34**, 4144 [1901]; R. Fosse, Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 1008 [1903].

Seine Struktur erscheint dadurch sichergestellt, daß es auch bei Anwendung eines Überschusses an Oxydationsmittel nur ein Monochinon, das 1.2, 3.4-Dibenzanthrachinon oder 9.10-Phthaloyl-phenanthren (XII) gibt, während die höherschmelzenden Isomeren, die demnächst beschrieben werden sollen, unter gleichen Umständen Dichinone (Phthaloyl-phenanthrenchinone) liefern. Außerdem ist durch Willgerodt und B. Albert¹⁴⁾ für das Mono- und Diacetyl-phenanthren, das durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Phenanthren erhalten wurde, die 9.10-Struktur durch Oxydation zum Phenanthrenchinon sichergestellt, so daß dasselbe auch von dem Hauptprodukt der Einwirkung des *o*-Toluychlorides angenommen werden kann. Die Absorptionskurve im Ultraviolett dieses 1.2, 3.4-Dibenzanthracens ist in der Figur auf S. 353 durch die Kurve c dargestellt.

Das nach den Angaben der Höchster Farbwerke, Deutsch. Reichs-Pat. 194328, aus *o*-Phenanthroyl-benzoesäure¹⁵⁾ mit Phosphorpentoxyd dargestellte Phthaloyl-phenanthren („Phenanthrachinon“) ist trotz der stimmenden Analyse kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von Isomeren, von denen wohl das 9.10-Phthaloyl-phenanthren in der Hauptsache vertreten sein dürfte. Es wurde nämlich gefunden, daß der Schmelzpunkt auch nach öfterem Umkrystallisieren und Sublimieren nicht konstant wird und erhebliche Abweichungen von den Angaben der Patentschrift zeigt. Diese Erscheinung wird offenbar dadurch hervorgerufen, daß der Phthalsäurerest bei der Friedel-Craftsschen Reaktion an verschiedenen Stellen des Phenanthrens eintritt. Darin dürfte auch der Grund zu suchen sein, daß Heller und Schülke¹⁶⁾ die so gewonnene Phenanthroyl-benzoesäure nicht zur Krystallisation bringen konnten.

Beschreibung der Versuche.

2-Metho-1.1'-dinaphthyl-keton (I).

In eine eisgekühlte Mischung von 30 g α -Naphthoylchlorid, 30 g β -Methyl-naphthalin und 100 g Schwefelkohlenstoff trägt man allmählich 30 g feingepulvertes Aluminiumchlorid ein. Nachdem sich die anfangs lebhaft Reaktion gemäßigt hat, schüttelt man noch etwa 3 Stdn. unter Chlorcalcium-Verschuß. Der Schwefelkohlenstoff wird hierauf von der tief rotbraunen, krystallinen Doppelverbindung dekantiert, letztere mit Eis und Salzsäure zerlegt und noch etwa vorhandenes Methyl-naphthalin mit Wasserdampf abgetrieben. Die Aluminiumchlorid-Lösung wird abgossen und der Rückstand mit verd. Natronlauge behandelt. Das Rohprodukt stellt eine braune, bald erstarrende Masse dar. Die Ausbeute beträgt etwa 90% der theoretisch errechneten. Um das Keton rein zu erhalten, wird es wiederholt aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert; es bildet dann sehr schwach grünlichgelbe Nadeln, die bei 140–141°¹⁶⁾ schmelzen. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit orangeroter Farbe.

25.53 mg Subst.: 83.20 mg CO₂, 12.08 mg H₂O.

C₂₂H₁₆O. Ber. C 89.15, H 5.45. Gef. C 88.88, H 5.30.

¹⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 84, 393 [1911].

¹⁵⁾ B. 41, 3627 [1908], 45, 669 [1912].

¹⁶⁾ Sämtliche Schmelzpunkts-Angaben sind nicht korrigiert und im Thieleschen Apparat mit Paraffinöl-Füllung ausgeführt.

1,2,7,8-Dibenzanthracen (II).

Das Rohketon von der vorhergehenden Operation wird zur Befreiung von geringen Mengen Aluminiumsalz, das bei der nachfolgenden Kondensation sehr störend wirkt, in Benzol gelöst, wiederholt mit verd. HCl gewaschen, getrocknet und das Benzol abgedampft. Das so behandelte Rohketon wird in eine Retorte ohne Tubus von Jenaer Glas gebracht und etwa 20 Min. mit schwacher Flamme zu mäßigem Sieden erhitzt. Es gehen etwas helles Öl und Wasser über. Nach dieser Zeit zeigen meist gelbe Dämpfe das Ende der Reaktion an. Man treibt nun mit starker Flamme den Kohlenwasserstoff über, der sofort erstarrt. Das gepulverte Destillat wird mit wenig Eisessig ausgekocht und dann aus Benzol, Toluol oder Xylol umkrystallisiert. Man kann auch so verfahren, daß man das Rohketon in einen weithalsigen 100-ccm-Kolben bringt, der mit Kork und einem kleinen, umgebogenen Glasröhrchen verschlossen ist. Nach 1–2-tägigem, mäßigem Erhitzen im Sandbade ist der Kohlenwasserstoff unter Zurücklassung von Koks an den oberen Teil der Wandungen sublimiert. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt etwa 20%.

Das 1,2,7,8-Dibenzanthracen ist in Alkohol und Äther sehr schwer löslich, in Eisessig schwer löslich, gut löslich in Benzol, Toluol und Xylol; es krystallisiert daraus in schönen, grünlich-gelben Blättchen, die in der Analysen-Quarzlampe intensiv grüngelb aufleuchten. Die Lösungen fluorescieren grünblau. Es schmilzt bei 260–261° und löst sich in konz. H₂SO₄ schwach rot.

24.77 mg Sbst.: 85.97 mg CO₂, 11.32 mg H₂O.

C₂₂H₁₄. Ber. C 94.93, H 5.07. Gef. C 94.66, H 5.11.

Pikrat: Das 1,2,7,8-Dibenzanthracen bildet mit heißer benzolischer Pikrinsäure ein rotes, in schönen Nadeln krystallisierendes Pikrat mit 2 Mol. Pikrinsäure. Schmp. 212°.

2.652 mg Sbst.: 0.2666 ccm N (20°, 745 mm).

C₃₄H₂₀O₁₄N₆. Ber. N 11.42. Gef. N 11.48.

1,2,7,8-Dibenzanthrachinon (III).

5 g 1,2,7,8-Dibenzanthracen werden in 100 ccm durch Kochen mit Chromsäure gereinigtem Eisessig suspendiert und mit 5 g Chromsäure-anhydrid 1–1½ Stde. zum Sieden erhitzt. Das Chinon beginnt schon in der Hitze, sich in Nadeln abzuscheiden. Nach dem Erkalten wird filtriert und mit Eisessig gewaschen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig, worin es schwer löslich ist, wird es in schönen, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 243–244° erhalten. In Pyridin ist es gut löslich. Konz. Schwefelsäure erteilt es eine tiefviolette Farbe. Mit alkalischem Hydrosulfit erhält man eine rote Küpe, aus der beim Schütteln mit Luft das Chinon unverändert ausfällt.

29.11 mg Sbst.: 91.42 mg CO₂, 9.65 mg H₂O.

C₂₂H₁₂O₂. Ber. C 85.69, H 3.93. Gef. C 85.65, H 3.71.

2-Metho-1,2'-dinaphthylketon (IV).

Dieses Keton kann aus β-Naphthoylchlorid und β-Methylnaphthalin in genau derselben Weise dargestellt werden wie das 2-Metho-1,1'-dinaphthylketon (I). Zur Reinigung wird das braune Rohketon ge-

pulvert, mit Äther gewaschen und mehrfach aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die so gewonnenen, sehr schwach grünlich-gelben Krystalle sind etwas schwerer löslich als das isomere Keton (I) und schmelzen bei 170–171°. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich orangerot.

20.97 mg Sbst.: 68.80 mg CO₂, 9.95 mg H₂O.

C₂₂H₁₆O. Ber. C 89.15, H 5.45. Gef. C 89.48, H 5.31.

1,2,5,6-Dibenzanthracen (V).

Der nach dem beim 1,2,7,8-Dibenzanthracen angegebenen Verfahren aus 2-Metho-1,2'-dinaphthylketon dargestellte Kohlenwasserstoff (V) krystallisiert aus Benzol, Toluol oder Xylol in schönen, silberglänzenden, großen Blättchen vom Schmp. 262°. (Weitzenböck und Klingler, l. c.: 262°.) Zum Unterschiede vom 1,2,7,8-Dibenzanthracen sind diese Krystalle fast farblos, nur mit einem schwach hellgrünen Stich und leuchten in der Analysen-Quarzlampe schwächer und heller grün auf. In der Löslichkeit und in der grünblauen Fluoreszenz der Lösungen zeigen die beiden isomeren Kohlenwasserstoffe keine merkbaren Unterschiede. Nach längerem Stehen löst sich auch das 1,2,5,6-Dibenzanthracen in konz. Schwefelsäure schwach rot.

26.69 mg Sbst.: 92.98 mg CO₂, 12.48 mg H₂O.

C₂₂H₁₄. Ber. C 94.93, H 5.07. Gef. C 95.01, H 5.23.

Pikrat: In benzolischer Lösung verbindet sich der Kohlenwasserstoff mit 2 Mol. Pikrinsäure. Das Pikrat bildet schöne, rote Nadeln, die bei 214° schmelzen (Weitzenböck und Klingler, l. c.: 214°).

2.546 mg Sbst.: 0.254 ccm N (18.5°, 736 mm).

C₂₄H₂₀O₁₄N₆. Ber. N 11.42. Gef. N 11.32.

1,2,5,6-Dibenzanthrachinon (VI).

Das wie das 1,2,7,8-Dibenzanthrachinon bereitete Chinon zeigt auch dieselben Eigenschaften wie dieses und schmilzt bei 244–245° (Weitzenböck und Klingler, l. c.: 249°).

3.805 mg Sbst.: 11.945 mg CO₂, 1.335 mg H₂O.

C₂₂H₁₂O₂. Ber. C 85.69, H 3.93. Gef. C 85.62, H 3.93.

1,2,7,8-Dibenzxanthon (VIII).

In eine Mischung von 50 g α-Naphthol und 25 g konz. Schwefelsäure werden 25 g entwässerte Oxalsäure eingetragen und 3–4 Stdn. im Ölbad auf 130° erhitzt. Das Reaktionsgemisch gibt unter Verdickung Kohlenoxyd ab. Die dunkle Masse wird mit heißem Wasser wiederholt ausgezogen, wobei es unschwer gelingt, durch Schlämmen ein spez. leichteres, rotbraunes Harz von einem kupferroten, schwereren, krystallinen Körper abzutrennen. Der letztere wird mit Alkohol und dann mit nicht zu viel Eisessig ausgekocht, um weitere rotbraune Verunreinigungen abzutrennen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Nitro-benzol erhält man farblose Blättchen, die Nitro-benzol enthalten und bei 160° im elektrisch heizbaren Exsiccator davon befreit werden. Noch 2-mal aus Xylol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 297° unter Verfärbung. Das Xanthon färbt sich am Licht erst schwach braun und dann schmutzig grün; es ist aus diesem Grunde ratsam, alle Operationen bei möglichst wenig Tageslicht vorzunehmen. Es löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte nicht.

4.027 mg Sbst.: 12.620 mg CO₂, 1.500 mg H₂O. --- 34.55 mg Sbst.: 108.10 mg CO₂, 12.65 mg H₂O.

C₂₁H₁₂O₂. Ber. C 85.11, H 4.09. Gef. C 85.17, 85.33, H 4.17, 4.10.

9-Phenyl-1,2,7,8-dibenzxanthanol (IX).

Man trägt in eine der 4-fachen theoretisch berechneten Menge entsprechende Lösung von ätherischem Phenyl-magnesiumbromid eine Suspension von 1,2,7,8-Dibenzxanthon in thiophen-freiem Benzol ein. Zur Beendigung der Reaktion, die mit schwacher Erwärmung beginnt, läßt man 10–15 Stdn. stehen. Die klare, braune Lösung wird mit Eis und Salzsäure zersetzt. Nach dem Abtreiben der Lösungsmittel mit Wasserdampf bleibt ein brauner Klumpen zurück, der beim Anreiben mit Eisessig in farblose Krystalle zerfällt. In Pyridin eingetragen, lösen sie sich schnell, und bald krystallisiert ein neuer Körper in farblosen, sechseckigen Blättchen aus. Nochmals aus Pyridin umkrystallisiert, beginnt er bei 175°, sich unter Verfärbung zu zersetzen, und ist bei 195° durchgeschmolzen. Im Reagensglase für sich erhitzt, tritt erst der Geruch von Pyridin auf, dann der von α -Naphthol. Die qualitative Stickstoffprobe fiel positiv aus. Das 9-Phenyl-1,2,7,8-dibenzxanthanol kann von dem 1 Mol. Pyridin, das es enthält, durch Erhitzen wegen eintretender Zersetzung nicht befreit werden. In konz. Schwefelsäure löst es sich blauviolett, in dicker Schicht rot. Mit Wasser fällt aus dieser Lösung ein roter Körper. Mit konz. Salzsäure verwandeln sich die farblosen Krystalle in rote des Oxoniumchlorides.

Zur Analyse wurde der Körper bei 50° im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

43.60 mg Sbst.: 135.65 mg CO₂, 19.20 mg H₂O. — 46.15 mg Sbst.: 143.30 mg CO₂, 20.17 mg H₂O.

C₃₂H₂₂O₂N. Ber. C 84.73, H 5.11. Gef. C 84.85, 84.69, H 4.93, 4.89.

o-Tolyl-phenanthryl-ke-ton (X).

60 g o-Tolylchlorid und 100 g Phenanthren werden in 300 ccm Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung mit 60 g gepulvertem Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht. Der Schwefelkohlenstoff kann auch mit Vorteil durch 100 ccm Benzol ersetzt werden, wodurch weniger Verunreinigungen entstehen. Die rotbraune Doppelverbindung wird nach 3-stdg. Schütteln in der üblichen Weise zerlegt und aufgearbeitet. Das zähe, braune, bald fest werdende Rohketon wird, wie beim 2-Metho-1,1'-dinaphthylketon angegeben, durch Lösen in Benzol gereinigt. Im Vakuum von 18 mm ist es bei etwa 310° flüchtig und bildet ein schwach gelbes Destillat, das in der Kälte zu einer glasigen Masse erstarrt, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

1,2,3,4-Dibenzanthracen (XI).

Wird dieses Gemenge isomerer Ketone wie oben der Kondensation unterworfen, so erhält man daraus 66 g gelbes, krystallines Destillat. Bei der Krystallisation aus Xylol fallen zuerst etwa 10 g der in Blättchen krystallisierenden, höher schmelzenden Isomeren aus. Aus der Mutterlauge erhält man nach starkem Einengen 20 g rohes 1,2,3,4-Dibenzanthracen, das nach wiederholtem Umlösen aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle

in schönen, langen, gelben Nadeln krystallisiert, die bei 196—197° schmelzen. Auch die Reinigung über das Pikrat ist empfehlenswert. Die Lösungen fluorescieren blau, der feste Körper gelb, im Licht der Analysen-Quarz-Quecksilberlampe. Der Körper löst sich in konz. Schwefelsäure langsam mit schwach violettstichiger, roter Farbe.

3.996 mg Sbst.: 13.905 mg CO₂, 1.810 mg H₂O.

C₂₂H₁₄. Ber. C 94.93, H 5.07. Gef. C 94.90, H 5.07.

Pikrat: In siedendem Benzol verbindet sich der Kohlenwasserstoff mit 1 Mol. Pikrinsäure zu einem in langen, roten Nadeln krystallisierenden Pikrat, das bei 207° schmilzt.

5.092 mg Sbst.: 0.382 ccm N (19.4°, 732 mm).

C₂₈H₁₇O₇N₃. Ber. N 8.28. Gef. N 8.43.

1.2, 3.4-Dibenzanthrachinon (9.10-Phthaloyl-phenanthren) (XII).

Das 1.2, 3.4-Dibenzanthracen wird in der 10—20-fachen Menge Eisessig mit dem gleichen Gewicht Chromsäure-anhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt. Beim Einspritzen von Wasser fällt das Chinon als gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Es krystallisiert aus Eisessig in ungewöhnlich langen, sehr dünnen, gelben Nadeln, die bisweilen zu großen Bällen vereinigt sind und bei 179° schmelzen. In konz. Schwefelsäure löst sich das Chinon bläulich grün und gibt mit alkalischem Hydrosulfit eine rote Küpe, aus der es mit Luft wieder ausfällt.

24.43 mg Sbst.: 76.77 mg CO₂, 8.58 mg H₂O.

C₂₂H₁₂O₂. Ber. C 85.69, H 3.93. Gef. C 85.70, H 3.93.

Phthaloyl-phenanthren nach Dtsch. Reichs-Pat. 194328.

80 g der nach dem von Heller und Schülke (l. c.) angegebenen Verfahren dargestellten, nicht krystallisierbaren o-Phenanthroyl-benzoesäure werden mit 200 g Phosphorpentoxyd gemischt und im Ölbad 14 Stdn. bei 160° erhitzt. Die graue, bröckelige Masse wird erst mit Wasser und dann mit verd. Natronlauge behandelt. Der Rückstand wird mit alkalischem Hydrosulfit erschöpfend ausgeküpft und die rote Küpe mit Luft gefällt. Das so gewonnene gelbe Phthaloyl-phenanthren (4 g!) schmilzt, mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert, wobei man kleine, gelbe Nadeln erhält, nach vorherigem Sintern unscharf bei 175—176° (Höchstes Farbwerke, Dtsch. Reichs-Pat. 194328: Schmp. 234°). Der Umstand, daß es nach dem Umsublimieren und nochmaligem Krystallisieren einen schwankenden, unscharfen Schmelzpunkt zeigt, sowie der Vergleich der Eigenschaften mit dem vorher beschriebenen Produkt berechtigen zu der Annahme, daß es keinen einheitlichen Körper darstellt, sondern im Hinblick auf die stimmende Analyse aus einem durch Krystallisieren nicht zu trennendem Gemisch von verschiedenen Phthaloyl-phenanthrenen besteht. Dieses Gemisch löst sich in konz. Schwefelsäure violett und beim Erhitzen braun.

3.619 mg Sbst.: 11.490 mg CO₂, 1.280 mg H₂O.

C₂₂H₁₂O₂. Ber. C 85.69, H 3.93. Gef. C 85.88, H 3.93.

Die Ausführung der in dieser Arbeit angegebenen Mikro-elementaranalysen verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. M. Boëtius.