

und Petroläther umkristallisiert. Ausbeute: 50 mg aus 600 mg Lycopin. Nach 2-maligem Umkristallisieren zeigte das *p*-Nitrophenyl-hydrazon den in der Literatur<sup>7)</sup> angegebenen Schmp. 103.5—104° (Berl., korrig.). Der Misch-Schmp. mit einem aus Methyl-heptenon dargestellten Präparat ergab keine Depression.

3.878 mg Sbst.: 0.537 ccm N (18°, 753 mm).  
 $C_{14}H_{19}N_3O_2$ . Ber. N 16.09. Gef. N 16.09.

**Hentriakontan:** Der nicht wasserdampf-flüchtige Rückstand der Benzin-Filtrate von der Lycopinal-Darstellung wurde mit heißem Alkohol aufgenommen und mehrmals aus diesem Lösungsmittel nach Entfärbung mit Tierkohle umkristallisiert. Ausbeute: 15 mg aus 1 g Lycopin. Schmp. 66° (Berl., korrig.); Misch-Schmp. mit einem Präparat aus Tagetes<sup>8)</sup> 66°.

3.802 mg Sbst.: 11.84 mg CO<sub>2</sub>, 5.02 mg H<sub>2</sub>O.  
 $C_{31}H_{64}$ . Ber. C 85.22, H 14.78. Gef. C 84.93, H 14.77.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danken wir aufrichtig für die Überlassung von Apparaten.

**179. Roland Scholl und Kurt Meyer: Synthese des *anti-diperi-Dibenz-coronens* und dessen Abbau zum Coronen (Hexabenzo-benzol). (Mitbearbeitet von Horst v. Hoeßle und Solon Brissimdjji).**

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]  
 (Eingegangen am 6. April 1932.)

Die Lösung des Problems der Darstellung des Hexabenzo-benzols (III) oder, wie wir es nennen wollen, Coronens (von corona = Kranz, weil die äußeren Benzolringe einen Kranz bilden) — eines Problems, mit dem sich der eine von uns schon vor 20 Jahren, allerdings erfolglos, beschäftigt hat — ist ein Erfolg der Entdeckung der Tautomerie der Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäure-chloride<sup>1)</sup>. Diese war Voraussetzung für die Synthese des *anti-diperi*-Dibenz-coronens (II). Das Dibenz-coronen haben wir abgebaut zum Coronen.

Synthese und Abbau des Dibenz-coronens.

Aus Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure-chlorid und *m*-Xylol bei Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> oder FeCl<sub>3</sub> entstehen nebeneinander die Isomeren 1,5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon und 9,10-Di-*m*-xylyl-9,10-dioxy-dihydro-anthracen-1,5-dicarbonsäure-dilacton (I), letzteres mit AlCl<sub>3</sub> und Nitro-benzol als Lösungsmittel bei 0—20° in weitaus überwiegender Menge (19:1)<sup>2)</sup>.

Die aus dem Dilacton I durch Verseifung entstehende Dioxy-di-carbonsäure<sup>2)</sup> wird in siedender alkalischer Lösung durch Permanaganat quantitativ zur Dioxy-hexacarbonsäure IV oxydiert. Diese

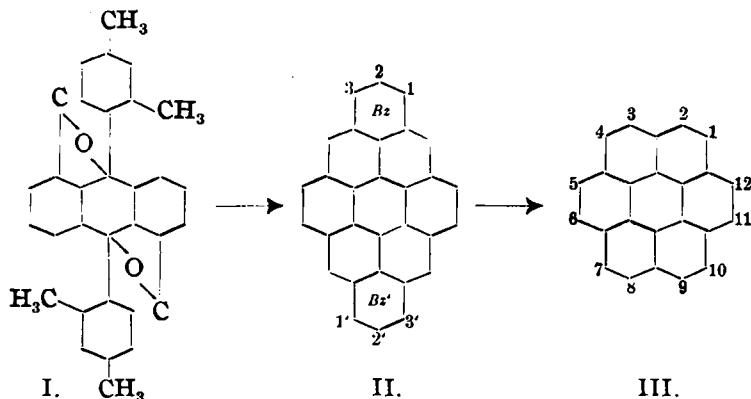
<sup>1)</sup> C. Neuberg u. A. Lewite, Biochem. Ztschr. 91, 266 [1918].

<sup>2)</sup> R. Kuhn, A. Winterstein u. E. Lederer, Ztschr. physiol. Chem. 197, 152 [1931].

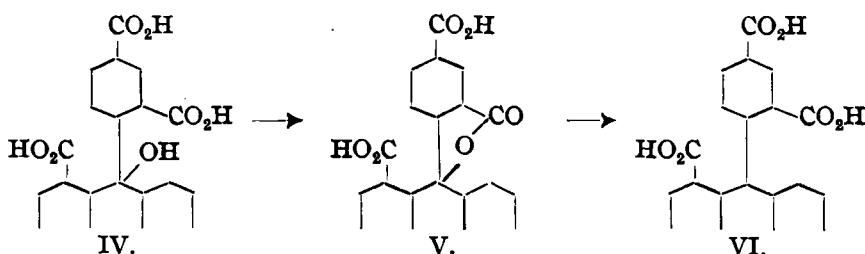
<sup>1)</sup> A. 493, 56, 494, 201 [1932].

<sup>2)</sup> A. 494, 201 [1932].

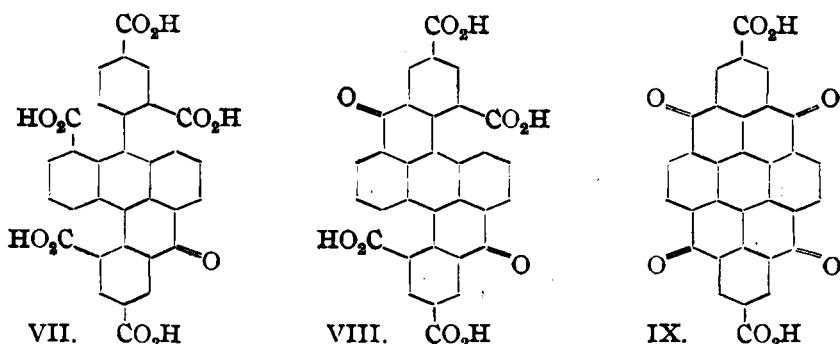
lactonisiert sich schon in heißem Wasser zur Dilacton-tetracarbon-säure V, die Lacton-carbonsäure wird durch Jodwasserstoffsäure und



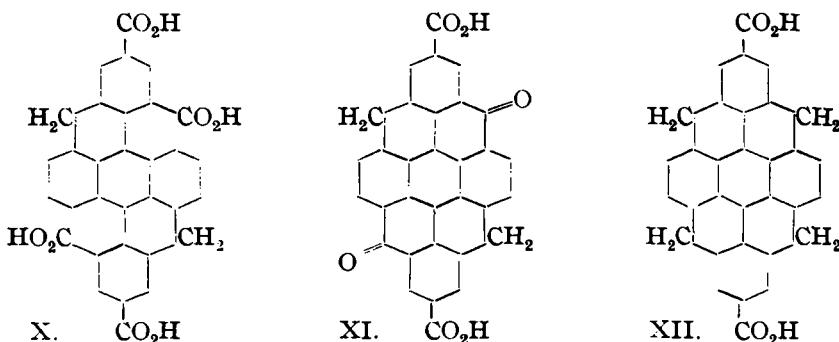
Phosphor in siedendem Eisessig zur gelbgrünen *meso*-Diphenyl-anthracen-hexacarbon-säure VI reduziert.



Aus dieser Hexacarbon-säure lassen sich der Reihe nach 1, 2 und 4 H<sub>2</sub>O abspalten. Mit konz. Schwefelsäure von gewöhnlicher Temperatur entsteht die rotviolette Coeranthon-pentacarbon-säure VII, aus dieser mit 20-proz. Oleum bei 100° die violette, als violettschwarzes Natriumsalz abscheidbare, grün verküpfbare hetero-Coerdianthon-tetracarbon-säure VIII; diese geht beim Verschmelzen mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 340—350° über in die schwarze, in organischen Mitteln unlösliche, durch alkalisches Hydro-sulfit grün verküpfbare und aus dieser Küpe mit Luft als Dinatriumsalz ausblasbare Dibenz-coronen-dichinon-dicarbon-säure IX.

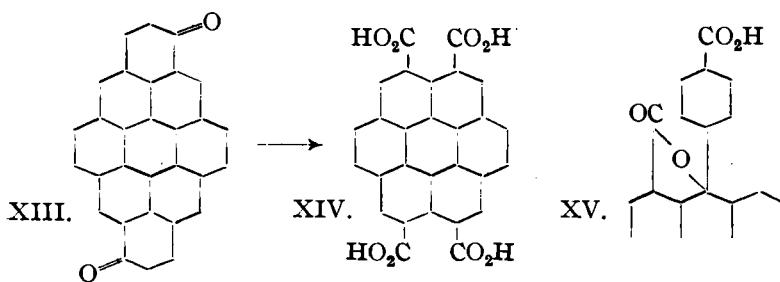


Um zum Dibenz-coronen (II) selbst zu gelangen, das von der Dichinon-dicarbonsäure IX nicht direkt erreichbar ist, kann man zwei verschiedene Wege einschlagen: Entweder man erhitzt die *hetero-Coerdianthron-tetracarbonsäure* VIII mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 220°, wobei über drei nicht isolierbare Zwischenstufen X, XI und XII, deren erste (X) den Ringschluß zur zweiten (XI) erst möglich macht, ein gelbes Tetra-



hydro-Derivat der Tetrahydro-dibenz-coronen-dicarbonsäure XII, also eine Oktahydro-dibenz-coronen-dicarbonsäure  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}(\text{CO}_2\text{H})_2$  entsteht. Oder man reduziert Dibenz-coronen-dichinon-dicarbonsäure IX mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 180° und erhält dabei ein braunes Dihydro-Derivat von XII, also eine Hexahydro-dibenz-coronen-dicarbonsäure:  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Beide, die Okta- und die Hexahydro-dicarbonsäure geben mit Natronkalk und Kupferpulver im 2-mm-Wasserstoff-Vakuum bei 500° *anti-diperi-Dibenz-coronen* (II). Dieses bildet rote, grünschillernde Nadeln und gibt rote Lösungen von leuchtend grüner Fluoreszenz, die licht- und luftempfindlich sind.

Den Abbau des Dibenz-coronens zum Coronen (III) haben wir bewerkstelligt durch Oxydation mit verd. Salpetersäure bei 220° über das rote, blau verküpfbare Dibenz-coronen-chinon XIII zur Coronen-2.3.8.9-tetracarbonsäure XIV und Erhitzen dieser Säure mit Natronkalk im 20-mm-Wasserstoff-Vakuum auf 500°. Dabei sublimiert das Coronen in gelben Nadeln und ist sofort chemisch rein. Es schmilzt bei 416–417° (un-korr.), 429–430° (korrig.) und gibt Lösungen von blauvioletter Fluoreszenz wie reines Anthracen.



Die Ausbeuten an den zahlreichen Zwischenprodukten vom Dicyxyl-dilacton I zum Coronen sind bis zu den Hydro-dibenz-coronen-dicarbonsäuren XII sehr gut, von da über Dibenz-coronen zum Coronen schlecht. Es ist daher wünschenswert, einen besseren Zugang zu diesem interessanten Kohlenwasserstoff zu finden, und es wäre zu begrüßen, wenn die auf dieses Ziel gerichteten Versuche von J. v. Braun<sup>3)</sup> und E. Clar<sup>4)</sup> von Erfolg begleitet wären.

#### Die Zwischenprodukte.

1. Für die Dilacton-tetracarbonsäure aus dem Di-*m*-xylyl-dilacton I kommt außer Formel V eine Formel in Frage, nach der die Carboxyle in 1.5-Stellung an der Bildung der Lactonringe beteiligt sind. Das Gleiche gilt für die im Versuchs-Teil beschriebene Dilacton-tetracarbonsäure aus dem Di-*p*-xylyl-dilacton. Dagegen ist die Konstitution der Dilacton-dicarbonsäure aus dem Di-*p*-tolyl-dilacton eindeutig im Sinne der Formel XV bestimmt. Diese Dilacton-dicarbonsäure wird im Gegensatz zu den zwei genannten Dilacton-tetracarbonsäuren von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in siedendem Eisessig äußerst schwer angegriffen. Die Annahme ist daher berechtigt, daß in den zwei letztgenannten Säuren andere Carboxyle an der Bildung der Lacton-Ringe beteiligt sind, nämlich die Carboxyle in Stellung 2' und 2'', was eben durch die Formel V bzw. eine dieser entsprechende, mit Carboxyl in *p*-Stellung zum Lacton-Carbonyl zum Ausdruck gebracht wird.

2. Die Kondensation der *meso*-Diphenyl-hexacarbonsäure VI kann bei einfachem Ringschluß zu 2, bei zweifachem Ringschluß zu 4 Isomeren führen. Wir haben bei Aufstellung der Formeln VII für Coeranthron-pentacarbonsäure und VIII für Coerdianthron-tetracarbonsäure Annahmen gemacht, die unseren später mitzuteilenden Erfahrungen entsprechen, daß Carboxyl im allgemeinen leichter aus dem Anthracen-Kern in den *meso*-Phenyl-Kern eingreift als umgekehrt, zumal gewiß dann, wenn der Eingriff im ersten Falle, wie hier, in *meta*-Stellung zu anderen Carboxylen erfolgen kann, im zweiten Falle in *para*-Stellung zu anderen Carboxylen erfolgen müßte. Eine Willkür haftet diesen Annahmen insofern an, als bei zweifachem Ringschluß dieser auch bei Berücksichtigung der erwähnten Erfahrungen beide Male auch auf derselben Seite der senkrechten oder der wagerechten Achse erfolgen könnte. Für das Endprodukt der Kondensation, die Dibenz-coronen-dichinon-dicarbonsäure IX, sind diese Fragen ohne Belang.

3. Die Dibenz-coronen-dichinon-dicarbonsäure IX und die sich von der Tetrahydro-dibenz-coronen-dicarbonsäure XII ableitende Hexa- und Oktahydro-säure sind, außer in konz. Schwefelsäure, vollkommen unlöslich und konnten nicht gereinigt werden. Die aus den Analysen abgeleiteten Formeln sind daher mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. An ihrer Natur als Dibenz-coronen-dichinon- bzw. Hydro-dibenz-coronen-carbonsäuren kann aber nicht gezweifelt werden.

4. Die Coronen-2.3.8.9-tetracarbonsäure XIV konnte bisher nicht rein erhalten werden. Sie löst sich leicht in verd. Ammoniak. Beim Eindampfen dieser Lösung zur Trockne hinterbleibt ein Rückstand, der in verd. Ammoniak nicht wieder in Lösung geht und nach der Roh-analyse 2 Atome Stickstoff

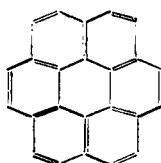
<sup>3)</sup> B. 64, 1787 [1931].

<sup>4)</sup> B. 64, 2076 [1931].

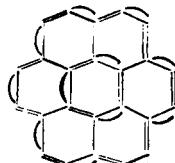
enthält. Es handelt sich wahrscheinlich um das bisher wegen Substanzmängels nicht näher untersuchte Coronen-tetracarbonsäure-diimid.

### Coronen.

Von den zahlreichen, für Coronen konstruierbaren Valenz-Formeln verdienen bei dessen vollkommen symmetrischem Bau nur die Formeln XVI und XVII erörtert zu werden. Nach Formel XVI würden sich die 6 inneren



XVI.



XVII.

XVIII. — 2 Elektronen  
— 3 Elektronen

Kohlenstoffatome in einem ähnlichen Zustande befinden wie in dem nur als weißes Oktahydrat bekannten, unbeständigen Trichinoyl, die äußeren 18 Kohlenstoffatome in einem ähnlichen Zustande wie in Naphthalin und Phenanthren. Die Beständigkeit des Coronens verträgt sich mit diesen Feststellungen schlecht. Auch seine blaßgelbe Farbe, verglichen mit dem lebhaften Gelb des Perylens und Pyrens, als deren Di- bzw. Tribenz-Derivat es betrachtet werden kann, spricht für einen hohen, mit chinoider Struktur nicht zu vereinbarenden Sättigungsgrad.

Formel XVII bringt die entgegengesetzte Vorstellung zum Ausdruck, daß nämlich der innere Benzolkern des Coronens als das Kernstück der Molekel die größte Festigkeit hat, also rein aromatisch gebaut ist, wie im Benzol selbst, und daß sich die 18 peripheren Kohlenstoffatome — eine geschlossene Kette mit 9 konjugierten Doppelbindungen bildend — an die 6 Kohlenstoffatome des inneren Kernes durch 6 einfache Bindungen angliedern. Die anschaulichste Vorstellung vermittelt das mit Formel XVII übereinstimmende Formelbild XVIII. Es ist zugleich die Elektronen-Formel des Coronens, wenn man die dünnen Striche je ein Elektronenpaar, die dicken Striche je 3 Elektronen bedeuten läßt. Die Formel soll zum Ausdruck bringen, daß Coronen aus zwei konzentrisch angeordneten, geschlossenen Kohlenstoffketten besteht, einer inneren Kette von 6 Kohlenstoffatomen mit der Elektronen-Anordnung des Benzols, und einer äußeren Kette von 18 Kohlenstoffatomen, die gleichfalls durch je 3 Elektronen wie im Benzol miteinander verbunden sind. Die äußere Kette ist durch 6 Elektronenpaare an die innere befestigt. Der Vergleich liegt nahe mit einem Rade, dessen Kranz und Nabe durch die Speichen miteinander verbunden sind, wodurch ein Gebilde von besonderer Festigkeit entsteht.

Nach dieser Auffassung ist Coronen im Grunde genommen kein Hexa-benzo-benzol, vielmehr ein Benzol mit einem seine 6 Wasserstoffatome substituierenden und seinen Kern umfassenden 18-Ring.

### Dibenz-coronen.

Dibenz-coronen ist im Gegensatz zum Coronen ein Körper von außergewöhnlicher Reaktionsfähigkeit. Es bildet rote, smaragdgrün schillernde Nadeln und in organischen Mitteln rote, licht-empfindliche Lösungen von

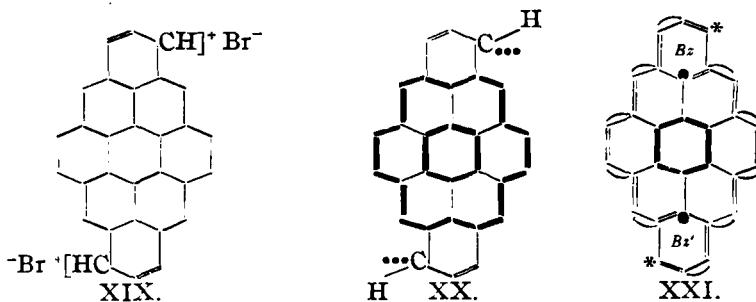
leuchtend grüner Fluorescenz. Die siedende xylolische Lösung wird durch Einleiten von Sauerstoff oxydiert. Es löst sich in wenig kalter konz. Schwefelsäure violettblau, die Lösung wird aber rasch rot unter Bildung des roten, in organischen Mitteln gelb fluoreszierenden, blau verküpbaren Dibenz-coronen-chinons XIII. Dasselbe Chinon entsteht mit siedender verd. Salpetersäure, auch mit Chronisäure in Eisessig bei vorsichtiger Anwendung. Auch durch Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure wird Dibenz-coronen in Benzol durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, von Baeyers Reagens ( $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) dagegen nicht angegriffen. Aus Lösungen des Dibenz-coronens fällt Brom schon in der Kälte sofort ein dunkelblaues Dibromid, wahrscheinlich ein Carboniumbromid XIX, das mit Pyridin sofort ein wasser-lösliches, violettes Di-pyridinium-bromid gibt, aus dem mit Überchlorsäure das schwerlösliche Di-pyridinium-perchlorat erhalten werden kann. Chinon (XIII) und Bromid (XIX) werden durch verd. Salpetersäure im Rohr wie Dibenz-coronen selbst zu Coronen-tetracarbonsäure abgebaut. Die verwundbaren Stellen des Dibenz-coronens, die Träger seiner Reaktionsfähigkeit, müssen sich daher unter den 6, dem Coronen angegliederten Kohlenstoffatomen befinden. Dafür kann nur entweder das plansymmetrisch gelegene Kohlenstoff-Atompaar  $Bz\ 1, Bz'\ 3'$ <sup>5)</sup> oder das zentrisch-symmetrisch gelegene Kohlenstoff-Atompaar  $Bz\ 1, Bz'\ 1'$  in Frage kommen. Mit Rücksicht auf die zentrisch-symmetrische Anordnung der Kerne im Dibenz-coronen scheinen uns die zentrisch-symmetrischen Formeln für das Chinon und für das Dibromid, sowie für die Di-pyridinium-Salze die gegebene Annahme zu sein.

Von den zahlreich konstruierbaren Formeln für Dibenz-coronen können vor den Tatsachen die meisten nicht bestehen. Die nächstliegende, weil den Abbaureaktionen zu Coronen-tetracarbonsäure entsprechende Annahme ist, daß Dibenz-coronen ein Substitutionsprodukt des Coronens ist, in dem die durch Formel XVIII dargestellte konzentrische Anordnung zweier Ringe von 6 und 18 Kohlenstoffatomen durch die Substitution nicht gestört ist. Dibenz-coronen wäre danach ein biradikalisches Gebilde der Formel XX. Die beiden cyclisch angegliederten Substituenten in *anti-peri*-Stellung, Überbleibsel der Phenyle der *meso*-Diphenyl-anthracen-carbonsäuren, würden ein jeder ein 3-wertiges Kohlenstoffatom enthalten, das eine vom andern durch den in sich gesättigten Coronen-Kern so weit — um etwa 10 ÅE — getrennt und isoliert, daß sie ihre freien Affinitäten nicht gegeneinander ausgleichen könnten, wie etwa die *meso*-Kohlenstoffatome im Anthracen oder dem angeblich biradikalischen 2,3,6,7-Dibenz-anthracen. So bestechend diese Formel zunächst erscheint, so muß mit Rücksicht darauf, daß Dibenz-coronen erst beim Einleiten von Sauerstoff in die siedende xylolische Lösung oxydiert wird, von ihr Abstand genommen werden. Erst durch erhöhte Temperatur werden seine reaktionsfähigen Bindungen, wie die der genannten Stoffe für 2-atomigen Sauerstoff aktiviert.

Macht man für die Formulierung des Dibenz-coronens keine andere Annahme als beim Coronen, daß nämlich der zentrale Kern von rein aromatischer Struktur sei, dann lassen sich zwei zueinander zentrisch-symmetrisch

<sup>5)</sup> betr. diese Bezeichnung siehe Formel II.

gelegene, offene Ketten von je 12 durch konjugierte Doppelbindungen verknüpften Kohlenstoffatomen konstruieren (XXI), deren eine mit dem peri-



phephenen, daher reaktionsfähigen Kohlenstoff *Bz* 1 beginnend (durch \* gekennzeichnet) über die anschließenden peripheren Kohlenstoffatome in der Richtung ansteigender Zahlen bis zum Kohlenstoff 8 des Coronens verläuft und in dem anschließenden inneren, daher reaktionslosen, Kohlenstoff (durch • gekennzeichnet) verankert ist, deren andere mit dem Kohlenstoff *Bz'* 1' beginnt und zentrisch-symmetrisch zur ersten weiterläuft. Diese Anordnung genügt durchaus der Reaktionsfähigkeit des Dibenz-coronens, insbesondere auch seiner Luft-Empfindlichkeit bei erhöhter Temperatur. Sie darf bis auf weiteres als bester Ausdruck für die Tatsachen betrachtet werden.

### Beschreibung der Versuche.

9.10-Diphenyl-9.10-dioxy-dihydro-anthracen-1.5.2'.4'.2''.4''-hexacarbonsäure-dilacton-(9.2', 10.2'') („Dilacton-tetracarbonsäure“) (V).

Man versetzt 10 g 9.10-Di-*m*-xylyl-9.10-dioxy-dihydro-anthracen-1.5-dicarbonsäure-dilacton<sup>2</sup>) durch 1/2-stdg. Kochen mit 100 ccm 20-proz. methylalkohol. Kali, bläst den Methylalkohol mit Wasserdampf ab, verdünnt mit Wasser auf 1 l und oxydiert durch im ganzen 6-stdg. Kochen und Röhren mit einer langsam zufließenden Lösung von 29.5 g (8 Mol. + 10%) Kaliumpermanganat in 550 g Wasser. Nach Zerstörung des überschüssigen Permanganats mit Alkohol filtriert man heiß, wäscht mit heißem Wasser nach, macht das Filtrat stark salzsauer, lässt der Säure mehrere Stunden Zeit, sich vollkommen auszuscheiden, und filtriert. So gut wie unlöslich in indifferenten organischen Mitteln, lässt sich die Säure als solche nicht umkristallisieren, ist aber weiß und sofort analysenrein. Die Ausbeute beträgt 85—90% d. Th.

0.1600 g Sbst. (mit heißem Wasser ausgekocht und bei 140° getrocknet): 0.3768 g CO<sub>2</sub>, 0.0410 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>16</sub>O<sub>12</sub> (592.13). Ber. C 64.85, H 2.66. Gef. C 64.53, H 2.87.

Die Säure löst sich leicht in Pyridin und scheidet sich aus konz. Lösungen als schön krystallisierendes, farbloses Pyridiniumsalz ab, das, in Wasser sehr leicht löslich, beim Erwärmen der wässrigen Lösung dissoziert, wobei sich die Säure in kleinen, farblosen Krystallen ausscheidet. In konz. Schwefelsäure löst sich die Säure in der Kälte schwer und fast farblos. Mit Kupferpulver wird die Lösung, zumal beim Erwärmen, über gelb grün und weiterhin

rotviolett und gibt dann mit Wasser einen rotvioletten Niederschlag, der jedenfalls zum Teil aus Coeranthon-pentacarbonsäure (s. u.) besteht.

Tetraäthylester: 0.2 g Dilacton-tetracarbonsäure wurden mit 20 ccm Thionylchlorid  $4\frac{1}{2}$ , Stdn. gekocht, das überschüssige Thionylchlorid im trocknen Luftstrom abdestilliert und das verbleibende krystallinische Säure-chlorid 2 Stdn. mit 20 ccm absol. Alkohol gekocht. Der in den gebräuchlichen organischen Mitteln, ausgenommen Pyridin, sehr schwer lösliche Ester krystallisiert aus Alkohol (1:200) in schönen, flachen, 4-seitigen Prismen und schmilzt bei  $302-303.5^\circ$  (unkorr.) unter geringer Zersetzung.

0.0918 g Sbst.: 0.2281 g  $\text{CO}_2$ , 0.0401 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$  (704.26). Ber. C 68.16, H 4.58. Gef. C 67.77, H 4.89.

#### 9.10 - Diphenyl - 9.10 - dioxy - dihydro-anthracen - 1.5.2'.4'.2''.4''- hexacarbonsäure (IV).

Man kocht 0.6 g Dilacton-tetracarbonsäure  $1\frac{1}{2}$  Stde. mit 6 ccm 20-proz. methylalkohol. Kali, bläst nach Wasser-Zusatz den Methylalkohol ab, kühlung gut mit Eis und säuert mit eiskalter Salzsäure vorsichtig an. Die als weißer, amorpher Niederschlag ausgeschiedene Hexacarbonsäure wurde nach gutem Auswaschen mit kaltem Wasser im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1219 g Sbst.: 0.2742 g  $\text{CO}_2$ , 0.0343 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_{14}$  (628.16). Ber. C 61.13, H 3.21. Gef. C 61.32, II 3.15.

Die Säure lactonisiert sich außerordentlich leicht, schon in heißem Wasser.

#### 9.10-Diphenyl-anthracen - 1.5.2'.4'.2''.4'' - hexacarbonsäure (VI).

Man kocht 10 g reine Dilacton-tetracarbonsäure, in 1 l Eisessig aufgeschlämmt, 5 Stdn. mit 33 g Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) und 3.3 g rotem Phosphor, filtriert kalt, wäscht mit Eisessig und Wasser nach und trennt die Säure vom unverbrauchten Phosphor durch Lösen in Ammoniak. Beim Ansäuern des ammoniakalischen Filtrates scheidet sie sich in feinen, gelbgrünen Krystallen aus; die Ausbeute beträgt 80% d. Th. Sie ist in allen indifferenten organischen Mitteln sehr schwer löslich, leicht löslich in Pyridin und kann aus konzentriert-pyridinischer Lösung als Pyridiniumsalz umkrystallisiert werden. Da sie sich in der Zusammensetzung von der Dilacton-tetracarbonsäure nur um 2 H unterscheidet, gibt die Element-analyse nur in Verbindung mit der Titration (bei Zimmer-Temperatur) einen zuverlässigen Anhaltspunkt für ihre Reinheit.

0.1169 g Sbst. (bei  $140^\circ$  getrockn.), in Wasser aufgeschlämmt, verbrauchten bis zur Rotfärbung mit Phenol-phthalein  $11.53$  ccm  $n/10$ -NaOH, statt für Hexacarbonsäure berechnet  $11.81$  ccm. — 0.1340 g Sbst. (über das Pyridiniumsalz gereinigt): 0.3148 g  $\text{CO}_2$ , 0.0333 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1400 g Sbst. [über den Hexaäthylester (s. u.) gereinigt]: 0.3325 g  $\text{CO}_2$ , 0.0398 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$  (594.14). Ber. C 64.63, H 3.05. Gef. C 64.07, 64.77, H 2.78, 3.18.

Die ammoniakalische Lösung ist gelb und zeigt blaue Fluorescenz. In konz. Schwefelsäure löst sich die Säure grün, die Farbe geht im Laufe von Stunden über violettrot und blauviolett in blaugrün über (s. u.). In verd. alkalischer oder ammoniakalischer Lösung wird die Dilacton-tetracarbonsäure V (bzw. die 9.10-Dioxy-hexacarbonsäure IV) durch Zinkstaub wider Erwarten schwer reduziert, unter schärferen Bedingungen (40-stdg. Kochen in 30-proz. Kalilauge mit einem großen Überschuß von Zinkstaub — dem

30-fachen der berechneten Menge) aber gleich bis zur weißen 9,10-Diphenyl-9,10-dihydro-anthracen-1,5.2'.4'.2''.4''-hexacarbonsäure,  $C_{12}H_{20}O_{12}$ , reduziert. Die bei  $140^{\circ}$  getrocknete Säure verbrauchte bei der Titration etwa 5.5 Äquiv. NaOH, enthielt also noch etwas Dilacton-tetracarbonsäure und wurde nicht weiter untersucht.

**Hexaäthylester von Säure VI:** Man kocht 1 Tl. Hexacarbonsäure 3 Stdn. mit 170 Tln. Thionylchlorid, destilliert letzteres in einem trocknen Luftstrom ab und kocht das verbleibende krystallinische Säure-chlorid 2 Stdn. mit 65 Tln. absol. Alkohol. Der Ester krystallisiert aus Alkohol in langgestreckten, orangegelben Blättchen und schmilzt bei  $206\text{--}207^{\circ}$  (unkorr.).

0.1055 g Sbst.: 0.2672 g  $CO_2$ , 0.0508 g  $H_2O$ .

$C_{44}H_{42}O_{12}$  (762.34). Ber. C 69.26, H 5.55. Gef. C 69.08, H 5.39.

Er wird durch methylalkohol. Kali, abweichend von dem kürzlich beschriebenen 9,10-Diphenyl-anthracen-1,5-dicarbonsäure-ester<sup>2)</sup>, leicht verseift.

#### 10-Phenyl-coeranthon(7')-5.3'.5'.2''.4''-pentacarbonsäure<sup>6)</sup> (VII).

Man turbiniert die Hexacarbonsäure VI mit 120 Tln. konz. Schwefelsäure bei Ausschluß von Feuchtigkeit 18 Stdn. bei Zimmer-Temperatur, gießt die (von grün über violettrot und blauviolett) undurchsichtig blaugrün gewordene Lösung auf Eis, wobei sich das Reaktionsprodukt in rotvioletten Flocken abscheidet, und macht durch längeres Kochen besser filtrierbar. Das auf dem Filter gesammelte Produkt wird in Ammoniak gelöst, aus der in der Aufsicht blauvioletten, in der Durchsicht rotvioletten Lösung durch Salzsäure wieder gefällt, mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert.

0.1107 g Sbst.: 0.2690 g  $CO_2$ , 0.0293 g  $H_2O$ .

$C_{38}H_{46}O_{11}$  (576.13). Ber. C 66.65, H 2.80. Gef. C 66.27, H 2.96.

#### hetero - Coerdianthron - (7'.7'') - 3'.5'.3''.5'' - tetracarbonsäure oder 1,9,5,10-Dibenzoylen-3'.5',3'',5''-tetracarbonsäure<sup>7)</sup> (VIII).

Man erhitzt 10 g rohe 9,10-Diphenyl-anthracen-1,5.2'.4'.2''.4''-hexacarbonsäure (VI) (aus roher Dilacton-tetracarbonsäure) mit 250 ccm 20-proz. Oleum 4 Stdn. auf  $100^{\circ}$ , versetzt die dunkelgrüne, trübe Flüssigkeit mit Eis, filtriert von dem dunkelrotvioletten Niederschlag ab und wäscht diesen säure-frei. Dann löst man ihn in 1 l verd. Ammoniak, filtriert und versetzt das Filtrat mit 200 g Chlornatrium in 400 g Wasser. Es scheidet sich ein violettschwarzes Natriumsalz ab, das mit Salzsäure analysenreine hetero-Coerdianthron-tetracarbonsäure gibt. Ausbeute 90% d. Th.

0.1317 g Sbst. (nach Abzug von 1 mg Asche): 0.3318 g  $CO_2$ , 0.0280 g  $H_2O$ .

$C_{22}H_{14}O_{10}$  (558.1). Ber. C 68.80, H 2.53. Gef. C 68.71, H 2.38.

Die Säure ist in organischen Mitteln so gut wie unlöslich, in konz. Schwefelsäure schwer löslich mit grüner Farbe.

Das Ammoniumsalz ist leichter löslich als das Natriumsalz. Es scheidet sich aus heißen Lösungen in konz. Ammoniak beim Erkalten ab, aus verd. Ammoniak nur bei Gegenwart von Ammoniumsalzen. Die alkalischen Lösungen bzw. Aufschlämmungen geben mit Hydrosulfit über eine olivgrüne Zwischenstufe (Chinhydron) eine grüne, fluoreszenzlose Küpe.

<sup>6)</sup> Nomenklatur und Bezifferung: A. 493, 68 [1932].

<sup>7)</sup> Nomenklatur und Bezifferung: A. 494, 201 [1932].

Versuche, die Säure mit Thionylchlorid oder mit Phosphorpentachlorid in Benzol in das Säure-chlorid zu verwandeln, waren ohne jeden Erfolg, es konnten nur Spuren von Chlor nachgewiesen werden.

**2,3,8,9- (oder anti-diperi-) -Dibenz-coronen-dichinon-(1,4,7,10)-Bz 2, Bz' 2'-dicarbonsäure<sup>8)</sup> (IX).**

Man verreibt 1.5 g feinstgepulverte hetero-Coerdianthron-tetracarbonsäure mit 10 g geschmolzener trockner Phosphorsäure, führt 25 g Phosphorperoxyd ein, was eine Mischung von Metaphosphorsäure mit Phosphorperoxyd ergibt, und erhitzt die in der Hitze strengflüssige Masse unter öfterem Durchröhren 3—4 Stdn. auf 340—350°); dann zersetzt man mit heißem Wasser und trocknet den gewaschenen schwarzen Rückstand. Zur Reinigung behandelt man ihn 8 Stdn. mit 200 ccm konz. Schwefelsäure bei 100°, wobei der größte Teil dunkelbraun in Lösung geht, filtriert durch eine Glasfritte und fällt das Produkt aus dem Filtrate durch Wasser wieder aus (etwa 1 g).

0.1576 g Sbst.: 0.4119 g CO<sub>2</sub>, 0.0298 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>52</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>.H<sub>2</sub>O (540.1). Ber. C 71.09, H 2.22. Gef. C 71.28, H 2.12.

Die Säure ist ein in Alkalien, Ammoniak und organischen Mitteln unlösliches, schwarzes Pulver. Sie gibt mit alkalischem Hydrosulfit eine grüne Kuppe mit guter Affinität zur Pflanzenfaser; die Ausfärbungen sind braun-bis violettstichig schwarz.

Dinatriumsalz: Die Säure geht selbst in feinster Verteilung bei mehrstündigem Kochen mit verd. Natronlauge infolge ihrer Unlöslichkeit nicht quantitativ in das Natriumsalz über. Glatt erhält man dieses jedoch durch Einblasen von Luft in die natron-alkalische Hydrosulfit-Kuppe. Es fällt dabei quantitativ aus und kann mit Wasser gewaschen werden, ohne auch nur spurenweise in Lösung zu gehen oder hydrolysiert zu werden. Die Analysen wurden mit Präparaten von verschiedenen Ansätzen ausgeführt. Es mußte wenigstens 3-mal mit monohydratischer Schwefelsäure + rauchender Salpetersäure abgeraucht werden.

0.1775, 0.1988, 0.1845, 0.1670 g Sbst.: 0.0453, 0.0503, 0.0486, 0.0434 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>52</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub> (564). Ber. Na 8.13. Gef. Na 8.26, 8.19, 8.53, 8.42.

**Hexahydro-2,3,8,9-dibenz-coronen-Bz 2, Bz' 2'-dicarbonsäure (Di-hydroderivat von XII).**

Man erhitzt 1 g feinstgepulverte Dibenz-coronen-dichinon-dicarbonsäure mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) und 0.5 g rotem Phosphor 40 Stdn. auf 180°, kocht das bräunlichgelbe Rohprodukt zur Entfernung reichlich vorhandenen Jods (Additionsprodukt) 15 Min. mit 5-proz.

<sup>8)</sup> Entsteht anscheinend auch beim Verbacken von 9,10-Diphenyl-anthracen-1,5,2',4',2'',4''-hexacarbonsäure (s. o.) mit 3 Tln. Quarzsand und 10 Tln. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> während 6 Stdn. bei 200° als Hauptprodukt. Versuche, die Hexacarbonsäure in Form ihres Chlorides (s. o. beim Hexaäthylester) in Nitro-benzol mit AlCl<sub>3</sub> zu kondensieren, ergaben schon bei 150° kern-chlorierte Produkte. Das nach 2 Stdn. bei 150° erhaltene Rohprodukt enthielt 4—5 Atome kern-gebundenes Chlor (wohl z. T. durch Kern-Wanderung aus den CO.Cl-Gruppen).

<sup>9)</sup> Versuche, hetero-Coerdianthron-tetracarbonsäure in einer Natrium-Aluminiumchlorid-Schmelze zu kondensieren, führten zu halogenierten Produkten.

Sodalösung, wobei auch etwas Säure in Lösung geht, versetzt mit Salzsäure und erhält nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Produkt.

0.1638 g Sbst.: 0.4909 g CO<sub>2</sub>, 0.0694 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (468.1). Ber. C 82.05, H 4.28. Gef. C 81.74, H 4.74.

Die Säure ist in den gebräuchlichen organischen Mitteln unlöslich; sie löst sich nur spurenweise in verd. Ammoniak schwach rosafarben mit blauvioletter Fluorescenz. Konz. Schwefelsäure löst violettstichig-rot, die durch Wasser wieder abgeschiedene Substanz ist stark sulfuriert.

Reduziert man bei höheren Temperaturen als angegeben, so enthalten die Produkte mehrere Prozente mehr Kohlenstoff, was auf Reduktion von Carboxyl zu Methyl hinweist.

Über die Umwandlung der Hexahydro-dicarbonsäure in Coronen s. u. bei Coronen.

#### Oktahydro - 2,3, 8,9-dibenz-coronen - Bz 2, Bz' 2'-dicarbonsäure (Tetrahydroderivat von XII).

Werden 3 g feinstgepulverte hetero-Coerdianthron-tetracarbon-säure (VIII) mit 40 ccm Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) und 1 g rotem Phosphor 10 Stdn. auf 220° erhitzt, so entsteht ein olivgrünes, in organischen Mitteln wiederum so gut wie unlösliches Produkt. Es mußte daher nach dem Waschen mit Bisulfit-Lösung und Trocknen ebenfalls roh zur Analyse gebracht werden.

0.1645 g Sbst.: 0.4739 g CO<sub>2</sub>, 0.0694 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (488). Ber. C 78.68, H 4.92. Gef. C 78.57, H 4.72.

Es löst sich in Ammoniak und Natronlauge gelbbraun mit grüner Fluorescenz und wird von Säuren dunkelbraun wieder ausgeschieden. Mit konz. Schwefelsäure bei 100° entsteht eine violettstichig-rote Lösung, aus der Wasser einen rotbraunen Niederschlag fällt, nach der Analyse in der Hauptsache eine Disulfonsäure.

#### 2,3,8,9- (oder anti-diperi-) Dibenz-coronen (II bzw. XXI).

Man vermischt innig 2.5 g Hexahydro-dibenz-coronen-dicarbonsäure oder 2.5 g Oktahydro-dibenz-coronen-dicarbonsäure mit 2.5 g Natronkalk und 10 g Kupferpulver und erhitzt im Supremax-Rohr im 2-mm-Vakuum im Wasserstoffstrom 1 Stde. auf 500°. Am kalten Rohrteil sublimieren die langen Nadeln des Kohlenwasserstoffes an. Sie werden unter Verwendung des Rohres als Rückflußkühler in 750 ccm siedendem Xylo gelöst und die Lösung nach dem Filtrieren auf 200–250 ccm eingeengt. Beim Erkalten krystallisiert das Dibenz-coronen in bis zentimeterlangen, dünnen, grünschillernden, in der Durchsicht roten Nadeln in einer Ausbeute von 0.2 g, d. s. etwa 10 % d. Th. Durch weiteres Umkristallisieren aus Xylo oder Trichlor-benzol konnte es nicht ganz analysenrein erhalten werden, wohl aber durch Umsublimieren im 0.5-mm-Wasserstoff-Vakuum bei 450–500°.

4.440 mg Sbst.: 14.317 mg CO<sub>2</sub>, 1.490 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>14</sub> (374.1). Ber. C 96.23, H 3.77. Gef. C 95.89, H 3.86.

Dibenz-coronen ist ziemlich schwer löslich in siedendem Xylo, leichter in siedendem Trichlor-benzol (etwa 1:20) mit roter Farbe und leuchtend-grüner Fluorescenz. Die Lösungen sind licht- und — die in siedendem Xylo — luft-empfindlich. Es löst sich in konz. Schwefelsäure violettblau, die Lösung wird aber rasch rot unter Bildung von Dibenz-coronen-chinon (XIII, s. u.).

*Bz I, Bz' I'-Dihydro-2,3,8,9-dibenz-coronen-Bz I, Bz' I'-di-[pyridinium-bromid bzw. -perchlorat] (vergl. XIX).*

Auf Zusatz von Brom zu Lösungen von Dibenz-coronen fällt sofort ein dunkelblaues Bromid, wahrscheinlich 2,3,8,9-Dibenz-coronen-*Bz I, Bz' I'-carbonium-dibromid*. Versetzt man eine kaltgesättigte xylolische Lösung von Dibenz-coronen mit pyridinischer Brömlösung, so wird sie sofort blau, und alsbald fällt ein dunkelvioletter Niederschlag aus, spielend löslich in Wasser mit rotvioletter Farbe und lebhafter orangegelber Fluorescenz (Dihydro-dibenz-coronen-di-[pyridinium-bromid]). Natronlauge fällt aus der wäßrigen Lösung ein dunkelgrünes Produkt, das in Säure nicht wieder löslich ist. Fügt man zur wäßrigen Lösung des Di-pyridinium-bromids Überchlorsäure, so fällt das dunkelviolette Dihydro-dibenz-coronen-di-[pyridinium-perchlorat].

4.958 mg Sbst.: 0.171 ccm N (20.9°, 757 mm).

$C_{46}H_{24}O_8N_2Cl_3$  (731.1). Ber. N 3.83. Gef. N 3.99.

### 2,3,8,9-Dibenz-coronen-chinon-(*Bz I, Bz' I'*) (XIII).

Wird Dibenz-coronen (0.1 g) mit konz. Schwefelsäure (100 ccm) auf 110—120°<sup>10)</sup> erwärmt, so entsteht eine violette Lösung, die alsbald tiefrot wird. Mit Wasser fällt nach 5 Stdn. ein rotbraunes Produkt, das mit Natrium-hydrosulfit (1.5 g) und 1-proz. Natronlauge (100 ccm) bei etwa 80° eine blaue Küpe gibt. Aus dem Filtrat vom Unverküpften bläst Luft das Chinon in rotbraunen Flocken aus (0.025 g = 25 % d. Th.). Durch 1-maliges Umkrystallisieren aus 3000 Tln. siedendem Trichlor-benzol (wobei nicht alles in Lösung geht) erhält man es in roten, mikroskopischen Nadeln. Eine weitere Reinigung konnte aus Substanzmangel noch nicht vorgenommen werden.

3.659 mg Sbst.: 11.765 mg CO<sub>2</sub>, 1.030 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{30}H_{18}O_4$ . Ber. C 89.08, H 2.99. Gef. C 87.69, H 3.15.

Die Lösung in Trichlor-benzol ist rot und zeigt gelbe Fluorescenz.

### Coronen (III bzw. XVIII).

Wir erhielten 0.65 g Dibenz-coronen mit 40 ccm verd. Salpetersäure (1 Tl. konz. Säure ( $d = 1.4$ ) + 2.5 Tle. Wasser) 5 Stdn. auf 220°, verrieben die erhaltenen 0.47 g Coronen-2,3,8,9-tetracarbonsäure (XIV), die noch nicht rein dargestellt werden konnte, mit der 20-fachen Menge Natronkalk und erhitzten im 20-mm-Vakuum im Wasserstoffstrom auf 500°. Das Coronen sublimiert in derben, gelben Nadeln und ist sofort rein. Ausbeute 10 % d. Th.

1.487 mg Sbst. (sublimiert); 4.945 mg Sbst. (2-mal aus Benzol krystallisiert): 5.215, 17.395 mg CO<sub>2</sub>, 0.545, 1.835 mg H<sub>2</sub>O. — 10.230, 9.175, 12.050 mg Sbst. in 4.40 g (= 5 ccm) siedend. Benzol (K = 26.0):  $\Delta$  0.020, 0.020, 0.0215°.

$C_{14}H_{12}$ . Ber. C 95.97, H 4.03, M 300. Gef. C 95.65, 95.94, H 4.10, 4.15, M (im Mittel) 299.

Die Mikro-analysen und Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen verdanken wir des Hrn. Kollegen Boëtius Meisterhand.

Coronen schmilzt bei 416—417° (unkorr.), 429—430° (korrig.). Die Lösungen in organischen Mitteln zeigen blauviolette Fluorescenz wie Anthracen. Löslichkeit in Benzol von 20° = 1:1290, in siedendem Benzol = 1:315. In

<sup>10)</sup> Die Oxydation erfolgt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur.

kalter konz. Schwefelsäure ist es unlöslich, von heißer wird es gelöst und zu gleich sulfuriert.

Coronen lässt sich auch erhalten durch Oxydation des oben erwähnten Dibenz-coronen-bromids mit verd. Salpetersäure im Rohr und Decarboxylierung der entstandenen Säure, desgleichen auf demselben Wege aus Hexahydro-dibenz-coronen-dicarbonsäure (s. o.). Reinheit und Ausbeute lassen aber in beiden Fällen so zu wünschen übrig, daß der Weg über das reine Dibenz-coronen der empfehlenswertere ist.

**9.10 - Diphenyl-9.10 - dioxy - dihydro - anthracen - 1.5.2'.5'.2''.5'' - hexacarbonsäure - dilacton („Dilacton - 2'.5'.2''.5'' - tetracarbon-säure“).**

Man oxydiert eine aus 9.10-Di-p-xylyl-9.10-dioxy-dihydro-anthracen-1.5-dicarbonsäure-dilacton<sup>10)</sup> (1 Mol.) durch Verseifen mit siedendem methylalkoholischem Kali bereitete, vom Alkohol befreite, alkalische Lösung der Dioxy-dicarbonsäure durch insgesamt 7½-stdg. Kochen mit allmählich zugefügtem Kaliumpermanganat (8 Mol. + 20 %) in Wasser, zerstört überschüssiges Permanganat durch Alkohol und reinigt das aus dem Filtrat gefällte, sich leicht lactonisierende Oxydationsprodukt über das schön krystallisierende Pyridiniumsalz. Die Ausbeute an reiner Dilacton-tetracarbonsäure ist sehr gut.

0.1164 g Sbst.: 0.2776 g CO<sub>2</sub>, 0.0293 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>16</sub>O<sub>12</sub> (592.13). Ber. C 64.85, H 2.66. Gef. C 65.04, H 2.82.

**Tetraäthylester:** Man kocht 0.5 g Dilacton-tetracarbonsäure 3 Stdn. mit 300 g Thionylchlorid, destilliert das Thionylchlorid ab und kocht das krystallinisch hinterbleibende Tetracarbonsäure-chlorid 1 Stde. mit 100 ccm absol. Alkohol. Der Ester krystallisiert aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln. Schmp. 234.5—236° (unkorr.).

0.1235 g Sbst. (bei 140° getrocknet): 0.3069 g CO<sub>2</sub>, 0.0519 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>O<sub>12</sub> (704.26). Ber. C 68.16, H 4.58. Gef. C 67.78, H 4.70.

#### 9.10-Diphenyl-anthracen-1.5.2'.5'.2''.5''-hexacarbonsäure.

Man kocht die Dilacton-2'.5'.2''.5''-tetracarbonsäure, in Eisessig aufgeschlämmt, 4—5 Stdn. mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor, wie für die 2'.4'.2''.4''-Tetracarbonsäure angegeben (s. o.). Da die Hexacarbonsäure in den gebräuchlichen organischen Mitteln nahezu unlöslich ist, bemerkenswerterweise im Gegensatz zur 1.5.2'.4'.2''.4''-Hexacarbonsäure (s. o.) auch in siedendem Pyridin sehr schwer, daher nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden kann, muß die zur Darstellung benutzte Dilacton-tetracarbonsäure ganz rein sein. Dann erhält man die Hexacarbonsäure sofort rein in grünlichgelben, kleinen Krystallen.

0.1629 g Sbst.: 0.3840 g CO<sub>2</sub>, 0.0455 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>18</sub>O<sub>12</sub> (594.14). Ber. C 64.63, H 3.05. Gef. C 64.29, H 3.13.

**Hexamethylester:** Man löst 0.7 g Hexacarbonsäure in 7 ccm n-NaOH, erwärmt mit 2 g Dimethylsulfat unter Schütteln ½ Stde. auf 40—50°, dann zur Zersetzung des überschüssigen Dimethylsulfats noch ½ Stde. auf dem siedenden Wasserbade, versetzt nach dem Abkühlen mit Natronlauge im Überschuß und filtriert<sup>11)</sup>. Der hinterbleibende Ester krystallisiert aus Methylalkohol in langen, gelben Prismen und schmilzt bei 207—209°.

0.1232 g Sbst. (bei 140° getrocknet): 0.3030 g CO<sub>2</sub>, 0.0523 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>12</sub> (678.24). Ber. C 67.23, H 4.46. Gef. C 67.08, H 4.75.

<sup>11)</sup> Methode von Werner u. Seybold, B. 37, 3658 [1904].

**Hexääthylester:** Man kocht 0.55 g Hexacarbonsäure in 20 ccm Benzol 1 Stde. mit 2.2 g  $\text{PCl}_5$  und das beim Erkalten in parallelogramm-förmigen, orangegelben Blättchen ausgeschiedene, mit Benzol und Äther gewaschene Säure-chlorid<sup>12)</sup> (0.5 g) 1 Stde. mit 30 ccm absol. Alkohol. Der Ester krystallisiert aus Alkohol in gelben, vierseitigen Prismen (0.4 g) und schmilzt bei 190—191° (unkorr.).

5.243 mg Sbst.: 13.316 mg  $\text{CO}_2$ , 2.653 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{O}_{12}$  (762.34). Ber. C 69.26, H 5.55. Gef. C 69.27, H 5.66.

**9.10 - Diphenyl - 9.10 - dioxy - dihydro - anthracen - 1.5 - dicarbon - säure-dilacton-4'.4''-dicarbonsäure (XV).**

Man verseift 20 g 9.10-Di-p-tolyl-9.10-dioxy-dihydro-anthracen-1.5-dicarbonsäure-dilacton<sup>2)</sup> durch 1-stdg. Kochen mit 250 ccm 10-proz. methylalkohol. Kali, bläst den Methylalkohol mit Wasserdampf ab, verdünnt auf 1 l und oxydert durch im ganzen 4-stdg. Kochen mit allmählich zugesetzten 31.5 g  $\text{KMnO}_4$  (4 Mol. + 10 %) in Wasser. Überschüssiges Permanganat wird durch Alkohol zerstört, die Lösung heiß filtriert und die 9.10-Diphenyl-9.10-dioxy-dihydro-anthracen-1.5.4'.4''-tetracarbonsäure aus dem erkalteten Filtrat durch Salzsäure als weißer Niederschlag gefällt. Ausbeute quantitativ. Er wird nach dem Trocknen in 15 Tln. siedendem Essigsäure-anhydrid gelöst, dabei zugleich lactonisiert und in ein gemischtes Anhydrid mit Essigsäure,  $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_4$ -4'.4''-(CO.O.CO-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, verwandelt, das sich beim Abkühlen in farblosen Nadeln abscheidet, unlöslich in kaltem Ammoniak.

0.1594 g Sbst.: 0.4056 g  $\text{CO}_2$ , 0.0512 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$  (588.2). Ber. C 69.35, H 3.43. Gef. C 69.40, H 3.59.

Durch siedendes Ammoniak wird die Verbindung gelöst und aus der siedenden Lösung durch Salzsäure als Dilacton-dicarbonsäure gefällt.

0.1474 g Sbst.: 0.3832 g  $\text{CO}_2$ , 0.0440 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_8$  (504.1). Ber. C 71.41, H 3.20. Gef. C 70.90, H 3.34.

Die Säure wird, abweichend von der Dilacton-2'.4'.2''.4''-tetracarbonsäure (V) (s. o.) und der Dilacton-2'.5'.2''.5''-tetracarbonsäure (s. o.), durch Jodwasserstoffsäure in siedendem Eisessig [3 g Säure, 125 ccm Eisessig, 10 g Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ), also großer Überschuß, 0.5 g roter Phosphor, 5-stdg. Kochen] kaum nachweisbar zu 9.10-Diphenyl-anthracen-1.5.4'.4''-tetracarbonsäure reduziert, bleibt vielmehr so gut wie unverändert.

**Diäthylester:** 2.5 g Säure wurden durch 20-stdg. Kochen mit Thionylchlorid in das Säure-chlorid verwandelt, das  $\text{SOCl}_2$  abdestilliert und der Rückstand mehrere Stunden mit absol. Alkohol gekocht. Der Ester krystallisiert aus Alkohol (etwa 1:1000) in farblosen Nadeln, die bei 300—301° schmelzen.

4.490 mg Sbst.: 11.900 mg  $\text{CO}_2$ , 1.700 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_8$  (560). Ber. C 72.83, H 4.38. Gef. C 72.28, H 4.24.

<sup>12)</sup> Mit  $\text{SOCl}_2$  ließ sich das Säure-chlorid im Gegensatz zu dem aus der 1.5.2'.4'.2''.4''-Hexacarbonsäure nicht erhalten.