

endo - 1'4' - [α, β - Bernsteinsäure - anhydrid] - [naphtho - 2'3':2.3 - phenanthren] (Anhydrid von VIII).

Analog dargestellt aus [Naphtho-2'3':2.3-phenanthren]. Die Reaktion verläuft noch schneller. Aus Xylool farblose Prismen, die bei 273° unt. Zers. schmelzen. Bei den letzten beiden Reaktionen konnte stets nur ein Reaktionsprodukt beobachtet werden.

22.97 mg Sbst.: 69.72 mg CO₂, 8.76 mg H₂O.

C₂₈H₁₆O₃ (376.13). Ber. C 82.95, H 4.29. Gef. C 82.78, H 4.27.

275. E. Clar und Fr. Furnari:

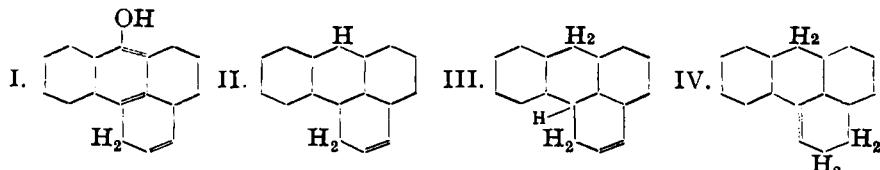
Über die Konstitution des Benzanthrone und seiner Reduktionsprodukte (Mehrkerne Kohlenwasserstoffe, 16. Mitteil.).

[Aus d. Istituto di Chimica G. Ronzoni, Mailand.]

(Eingegangen am 2. August 1932.)

In einer gemeinsam mit O. Bally abgefaßten Mitteilung¹⁾ beschreibt R. Scholl unter Mitwirkung von G. Lentz Reduktionsprodukte des Benzanthrone. Diese Arbeit findet ihre Fortsetzung in einer anschließend mit Chr. Seer²⁾ veröffentlichten. In den beiden Arbeiten Scholls und seiner Mitarbeiter werden ein Dihydro-benzanthron (I), Benzantron (II bzw. X) und ein Dihydro-benzanthron (III bzw. IV) beschrieben. Von den angegebenen Eigenschaften dieser Körper fallen besonders ihre Luft-Empfindlichkeit, die gelbe Färbung der Substanzen in krystallinem und gelöstem Zustande und die grüne Fluorescenz der Lösungen auf. Das ließ nun die Vermutung aufkommen, daß es sich um sehr reaktionsfähige Anthracen-Derivate handelt, d. h. um solche, die sich auf Grund der von uns entwickelten Anschauung über Anthracene³⁾ in beträchtlichem Grade in der 9,10-Diyl-Form befinden, was mit den Formeln I und II in Einklang zu bringen wäre.

Da durch unsere Arbeiten^{3), 4)} derartige Überlegungen aus dem Stadium des zweifelhaften spekulativen Wertes hinausgekommen sind, schien nunmehr eine Untersuchung der Reduktionsprodukte des Benzanthrone in dieser Hinsicht von Wert zu sein. Inbezug auf die beiden Arbeiten haben wir nun



¹⁾ B. 44, 1656 [1911].

²⁾ B. 44, 1671 [1911].

³⁾ E. Clar u. Fr. John, B. 63, 2967 [1930], 64, 981 [1931]; E. Clar, B. 64, 1676, 2194 [1931], 65, 503 [1932].

⁴⁾ deren wenigstens in einer Fußnote Erwähnung zu tun R. Scholl u. K. Meyer, B. 65, 907 [1932], gelegentlich ihrer Betrachtung über die eventuelle diradikalische Natur ihres anti-diperi-Dibenzcoronens unterlassen haben; vergl. dagegen L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2334 [1931] u. J. W. Cook, Journ. chem. Soc. London 1931, 3274.

gefunden, daß die Angaben bezüglich Färbung, Luft-Empfindlichkeit und Fluorescenz nicht zutreffend sind; dadurch ist auch allen Überlegungen, die sich auf die Formeln I, II, III, IV aufbauen könnten, der Boden entzogen.

Benzanthren (X), das aus Benzanthon, wie schon C. Liebermann und K. Roka⁵⁾ feststellen konnten, in wenig glattem Reaktionsverlauf durch Zn-Staub-Destillation entsteht, sich aber, wie wir fanden, ohne Schwierigkeiten und in guter Ausbeute aus dem 1,10-Trimethylen-9-oxy-phenanthren (VIII) (s. u.) bildet, ist in festem Zustand, sowie in Lösung farblos und im Dunkeln nicht luft-empfindlich. Die Lösung zeigt eine schwach violettblaue und keine grüne Fluorescenz und wird am Licht nach längerem Stehen, starker Juni-Sonne ausgesetzt, wie der feste Körper langsam schwach bräunlichgelb, eine Erscheinung, die auch an anderen hydro-aromatischen Verbindungen beobachtet werden kann. Durch Luft-Oxydation entstandenes Benzanthon lässt sich nicht nachweisen. Schöll und Mitarbeiter, 1. c., haben offenbar nicht versucht, ihre Behauptung durch den exakten Nachweis von Benzanthon hier wie bei den anderen Reduktionsprodukten zu bekräftigen.

Die Extinktionskurve des Benzanthrens ist die eines Naphthalin-Derivates Fig. 1. In der gleichen Kurve ist auch die des α -Benzyl-naphtha-

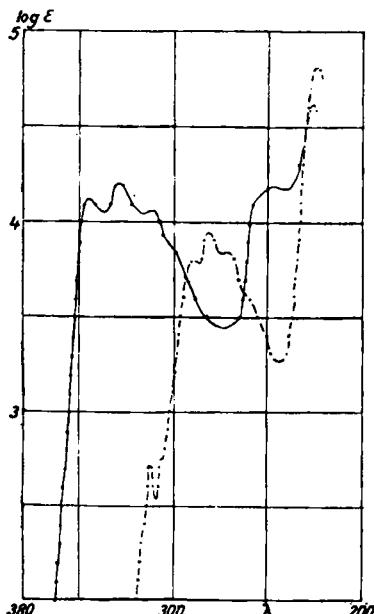


Fig. 1.

●—●—● Benzanthren X
—●—●—● α -Benzyl-naphthalin

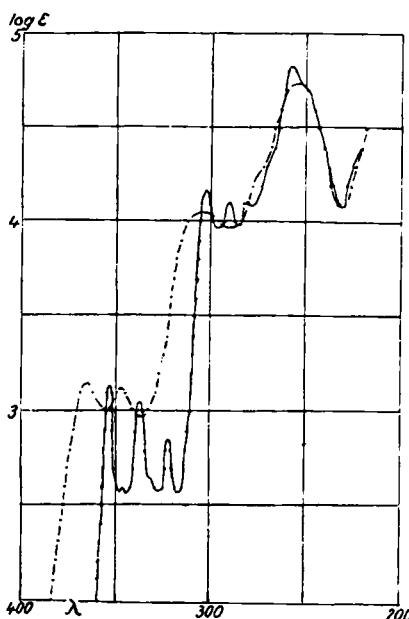


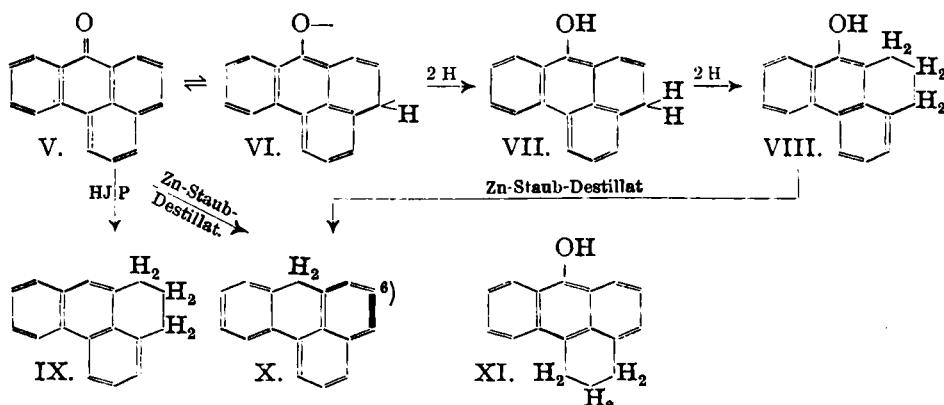
Fig. 2.

●—●—● 1,10-Trimethylen-phenanthren IX
—●—●—● 1,10-Trimethylen-9-oxy-phenanthren VIII

lins dargestellt. Die Absorption des Benzanthrens ist gegen die des Benzyl-naphthalins weit gegen den sichtbaren Teil des Spektrums zu verschoben. Nur die R-Bande des letzteren fehlt der Extinktionskurve des Benzanthrens,

⁵⁾ B. 41, 1423 [1908].

die im übrigen der des Benzyl-naphthalins sehr ähnlich ist. Dieser Umstand, sowie die interessante Reaktion des Benzanthrens mit Maleinsäure-anhydrid, veranlassen uns (siehe nachstehende Abhandlung) der asymmetrischen Formulierung des Naphthalin-Restes im Benzanthren (X) vor der symmetrischen den Vorzug zu geben. Der Grund für das Vorhandensein des unsymmetrischen Naphthalin-Restes dürfte in einer Ringspannung des Benzanthren-Systems zu suchen sein. Wäre Benzanthren ein Anthracen-Derivat, so müßten seine ersten Banden im Vergleich zu denen des Anthracens gegen den sichtbaren Teil des Spektrums zu verschoben sein. Das Maximum der ersten Bande des Anthracens liegt aber bei $375 \mu\mu$, während das der ersten Bande des Benzanthrens erst bei $345 \mu\mu$ auftritt.



1.10-Trimethylen-phenanthren (IX), das Schöllsche „Dihydrobenzanthren“, aus Benzanthon mit Jodwasserstoff und Phosphor erhältlich, ist in festem wie in gelöstem Zustand farblos, nicht luft-empfindlich, zeigt keine grüne, sondern eine schwach violettblaue Fluorescenz und wird in alkohol. Lösung wie Benzanthren nach längerem Stehen in direktem Sonnenlicht, desgleichen in festem Zustand, jedoch langsamer als Benzanthren, schwach bräunlichgelb. Benzanthon lässt sich auch hierbei nicht nachweisen. Die Behauptung, daß C. Graebe Kohlenwasserstoff ein teilweise oxydiertes Produkt war, ist demnach nicht zutreffend; dagegen ist zu bemerken, daß weder Graebe, noch Liebermann und Roka (l. c.) etwas von grüner Fluorescenz ihrer Kohlenwasserstoffe erwähnen. Diese kann nur an den beiden unreinen Kohlenwasserstoffen beobachtet werden und ist vermutlich auf die Gegenwart von nicht umgesetztem Benzanthon oder anderen hochkondensierten Kohlenwasserstoffen zurückzuführen. Ein Arbeiten unter Kohlendioxyd ist nach dem Gesagten sowohl beim Benzanthren als auch beim 1.10-Trimethylen-phenanthren überflüssig. 1.10-Trimethylen-phenanthren (IX) reagiert bei 5-stdg. Kochen in siedendem Xylol nicht mit Maleinsäure-anhydrid, während dies bei einem Anthracen-Derivat der Fall sein müßte; es gibt sich vielmehr in seiner Extinktionskurve (Fig. 2) als ausgesprochenes Phenanthren-Derivat zu erkennen (vergl. auch die Extinktionskurven von Phenanthren-Derivaten in der voranstehenden Abhandlung).

⁶⁾ In der Schöllschen Formel, B. 44, 1661 [1911], sind nur in dem Benz kern die zwei Doppelbindungen eingezeichnet.

Die Annahme, daß es ein 1,9-Trimethylen-anthracen sein könnte, ist schon deshalb unwahrscheinlich, weil sich die Doppelbindungen so einstellen werden, daß das stabilere Ringsystem, im vorliegenden Falle ein Phenanthren- und nicht ein Anthracen-Derivat, entsteht; denn Anthracen ist reaktionsfähiger und energie-reicher als Phenanthren, was in der geringeren Verbrennungswärme des letzteren zum Ausdruck kommt⁷⁾.

Ein bemerkenswertes Ergebnis zeitigt die Reduktion des Benzanthrons mit Zinkstaub und Natronlauge oder alkalischem Hydrosulfit. R. Scholl und G. Lenz haben wegen der angeblichen Luft-Empfindlichkeit des nach ihnen bei dieser Reduktion entstehenden „Dihydro-benzanthrens“ (I) „infolge der damit verbundenen experimentellen Schwierigkeiten verzichtet.“ Es soll leicht bei der Luft-Oxydation in Benzanthron zurückverwandelt werden. Den Nachweis sind sie auch hier schuldig geblieben. Wir haben sowohl mit Natronlauge und Zinkstaub, alkalischem Hydrosulfit, sowie besonders gut mit Eisessig, Zink und Salzsäure ein Reduktionsprodukt erhalten, das nach seiner Analyse der Formel VIII entspricht, am Licht, wie 10-Oxy-phenanthren, allmählich bräunlichgelb wird, und dessen alkalische Lösung beim Durchleiten von Luft kein Benzanthron gibt. Die alkalische Lösung trübt sich wohl infolge von Hydrolyse besonders beim Verdünnen etwas. Nach der Oxydation mit Luft konnte jedoch kein Benzanthron nachgewiesen werden.

1,10-Trimethylen-9-oxy-phenanthren (VIII) ist nach seinen Eigenschaften identisch mit dem von J. v. Braun und Bayer⁸⁾ auf katalytischem Wege erhaltenen, als 1,9-Trimethylen-anthrano-(10)⁹⁾ (XI) aufgefaßten Reduktionsprodukt, das, wie seine dem 1,10-Trimethylen-phenanthren (IX) sehr ähnliche Extinktionskurve (Fig. 2) zeigt, ebenfalls als Phenanthren-Derivat aufzufassen ist. Die Gründe dafür sind dieselben wie die beim 1,10-Trimethylen-phenanthren angegebenen. Durch die Formel VIII ist das Fehlen einer Ketisierungs-Tendenz nicht mehr erstaunlich.

Bemerkenswert ist die außerordentlich leichte Reduzierbarkeit des Benzanthrons. v. Braun⁹⁾ erwähnt auch ausdrücklich, daß die ersten 4 Wasserstoffatome bei der katalytischen Hydrierung „äußerst rapide“ aufgenommen werden. Eine Erklärung für den Reaktionsverlauf kann wohl nur durch die Annahme gegeben werden, daß Benzanthron im Gleichgewicht steht mit dem diradikalischen Zustand VI⁹⁾. In diesem Zustand nimmt es zunächst 2 Wasserstoff-Atome auf. Das entstehende Produkt VII wird sofort weiter an der reaktionsfähigen Doppelbindung zwischen der 3- und 4-Stellung zu VIII hydriert. Aromatische Ketone werden in der Regel durch Zinkstaub und Natronlauge zu Alkoholen, mit Zink, Eisessig und Salzsäure zu Pinakonen oder Pinakolinen reduziert. Benzanthron reagiert also ganz anomal. Es sei in diesem Zusammenhang an den Verlauf seiner Grignardierung⁹⁾ erinnert, wobei es auch nicht als aromatisches Keton, sondern wie hier als aliphatisch ungesättigtes Keton in Reaktion tritt. Diese Reaktionen sind eine starke Stütze für die Annahme eines Gleichgewichtes $V \rightleftharpoons VI$ ⁹⁾. Die Benzanthrone sind demnach mit ihrer auch sonst großen Reaktionsfähigkeit eine ganz besondere Klasse aromatischer Ketone.

⁷⁾ Berthelot u. Vieille, Ann. Chim. Phys. [6] 10, 444, 446.

⁸⁾ v. Braun u. Bayer, B. 58, 2667 [1925].

⁹⁾ Über die Möglichkeit anderer diradikalischer Zustände s. E. Clar, B. 65, 846 [1932].

Beschreibung der Versuche.

Benzanthren (X).

Es wird statt durch Zinkstaub-Destillation von Benzanthron besser auf dieselbe Weise aus 1.10-Trimethylen-9-oxy-phenanthren (VIII) dargestellt. Da die Reaktion eigentlich nur eine Wasser-Abspaltung darstellt, die vermutlich auch auf anderem Wege zu erreichen ist, wird VIII zur Vermeidung einer Überhitzung mit 10 Tln. Zinkstaub gemischt, aus einer Retorte mit direkter Flamme destilliert. Das gelbe, in der Kälte ganz erstarrende Destillat wird zum Zwecke der vollkommenen Entfernung von Zinkverbindungen im Vakuum im CO_2 -Strom sublimiert und dann mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Benzanthren bildet schöne, farblose Blättchen, die scharf bei $81-82^{\circ}$ ¹⁰⁾ schmelzen (R. Scholl und G. Lentz geben für ein weniger reines Produkt den Schmp. 84° an). Bezüglich seines Verhaltens gegen Luft und Licht siehe theoretischen Teil.

3.248 mg Sbst.: 11.220 mg CO_2 , 1.730 mg H_2O . — 5.006 mg Sbst.: 17.265 mg CO_2 , 2.480 mg H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}$ (216.10). Ber. C 94.40, H 5.60. Gef. C 94.21, H 5.96, C 94.06, H 5.54.

1.10-Trimethylen-phenanthren (IX).

Wurde nach C. Liebermann und K. Roka (l. c.), bzw. R. Scholl und G. Lentz (l. c.) dargestellt. Unter Abänderung der letzteren Vorschrift braucht man nur die Hälfte Jodwasserstoff, dafür die doppelte Menge roten Phosphor zu verwenden. Es bildet, aus Alkohol krystallisiert, lange, farblose Nadeln, die bei $81-82^{\circ}$ schmelzen. Es reagiert, mit 2 Mol. Maleinsäure-anhydrid versetzt, nicht nach 5-stdg. Kochen in siedendem Xylol. Wird das Reaktionsgemisch siedend heiß mit wäßrigem Alkali ausgezogen, die wäßrige Lösung abgetrennt und angesäuert, so trübt sie sich nur leicht. Ein Reaktionsprodukt hat sich nicht fassen lassen, dagegen wurde fast der gesamte Kohlenwasserstoff zurückgewonnen.

5.040 mg Sbst.: 17.290 mg CO_2 , 2.960 mg H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}$ (218.11). Ber. C 93.53, H 6.47. Gef. C 93.56, H 6.57.

1.10-Trimethylen-9-oxy-phenanthren (VIII).

Zu 50 g Benzanthren in 500 ccm siedendem Eisessig und 100 g granuliertem Zink lässt man im Verlauf von $3\frac{1}{2}$ Stdn. 100 ccm konz. Salzsäure zufließen. Nach $3\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden wird filtriert. Beim Erkalten scheiden sich zunächst ein unreines, öliges Produkt, später bei Zusatz von Wasser reinere, gelbliche Krystalle aus. Zur Entfernung von anorganischen Bestandteilen wurde das Rohprodukt, dessen Ausbeute fast die der Theorie erreicht, im Vakuum im CO_2 -Strom sublimiert und dann aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkristallisiert. 1.10-Trimethylen-9-oxy-phenanthren, bildet farblose, verfilzte Nadeln, die bei $150-151^{\circ}$ schmelzen. Es wird am Licht sowohl in Lösung als auch im festen Zustande schneller als die anderen Reduktionsprodukte des Benzanthrons allmählich gelb bis braun, löst sich in konz. Schwefelsäure zunächst braun, alsbald in rot mit orangegelber Fluorescenz umschlagend. Es löst sich leicht schon in verd. Natronlauge. Aus starker Natronlauge wird ein öliges Natriumsalz aus-

¹⁰⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

gefällt. Die alkalischen Lösungen trüben sich, vermutlich infolge Hydrolyse, beim Verdünnen.

Derselbe Körper wird erhalten, wenn man gepulvertes Benzanthon mit Natronlauge und Zinkstaub zum Sieden erhitzt, dann verdünnt und abfiltriert und wie oben aufarbeitet. Die Reaktion verläuft in derselben Weise, nur langsamer, mit alkalischem Hydrosulfit.

Wird eine alkalische Lösung des 1.10-Trimethylen-9-oxy-phenanthrens im Dunkeln eine Woche unter zeitweiligem Umschütteln der Luft ausgesetzt, so scheidet sich ein farbloser Niederschlag aus, der jedoch bei nochmaligem Zusatz von Natronlauge unter gelindem Erwärmen wieder vollkommen in Lösung geht. Dasselbe ist auch nach weiteren 8 Tagen der Fall. Es kann also durch Luft-Oxydation kein Benzanthon entstanden sein, vielmehr dürfte es sich bei dem Niederschlag um ein Natriumsalz oder durch Hydrolyse ausgefällt 1.10-Trimethylen-9-oxy-phenanthren handeln.

4.760 mg Sbst.: 15.140 mg CO₂, 2.690 mg H₂O.
C₁₇H₁₄O (234.11). Ber. C 87.14, H 6.03. Gef. C 86.75, H 6.32.

276. E. Clar: Über den Aufbau eines Pyren-Derivates aus Benzanthren (Mehrkerne Kohlenwasserstoffe, 17. Mitteil.).

[Aus d. Istituto di Chimica Ronzoni, Mailand.]

(Eingegangen am 2. August 1932.)

Wird Benzanthren mit Maleinsäure-anhydrid in siedendem Xylool einige Stunden erhitzt, so erhält man bei der Aufarbeitung ein Dicarbon-säure-anhydrid, das nach der Analyse durch Addition von Maleinsäure-anhydrid an Benzanthren entstanden ist. Nach der Extinktionskurve seines Dinatriumsalzes kann es jedoch nicht ein endocyclisches Einlagerungsprodukt sein, da es in diesem Falle die Absorption eines Benzol-Derivates zeigen müßte. Ebenso ist die Möglichkeit, daß es ein Phenanthren-Derivat wie das 1.10-Trimethylen-phenanthren ist, ausgeschlossen (s. voranstehende Mitteil.). Aus dem spektrographischen Befund geht vielmehr hervor, daß es dem Pyren nahesteht. Es unterscheidet sich von diesem in seiner Extinktionskurve etwa so, wie die der 1.12-Benzperlyen-*Bz*-1, *Bz*-2-dicarbonsäure von der des 1.12-Benzperylens¹⁾. Demnach muß die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Benzanthren in der 8- und *Bz*-3-Stellung erfolgt sein. Sie erinnert damit stark an die Kondensation von Perylen und Maleinsäure-anhydrid¹⁾, die jedoch erst unter energischeren Bedingungen erfolgt. Diese Ähnlichkeit ist nur eine äußerliche, da Benzanthren nach der Formel I kein Tetraen enthält, wie es für die Reaktion maßgebend ist. Der Kondensations-Mechanismus steht vielmehr dem der Reaktion zwischen Maleinsäure-anhydrid und *asymm.* Diphenyl-äthylen nahe²⁾, bei dem durch eine reaktionsfähige Doppelbindung die Doppelbindungen eines Benzol-Kernes soweit aktiviert werden, daß sie mit Maleinsäure-anhydrid in Reaktion treten können. Im vorliegenden Falle sind es die Doppelbindungen des asymmetrischen Naphthalin-Restes im Benzanthren, die denselben Einfluß auf den Phenyl-Rest ausüben. Die Formeln I für Benzanthren und III für *asymm.* Diphenyl-äthylen zeigen in der Tat

¹⁾ E. Clar, B. 65, 846 [1932].

²⁾ Th. Wagner-Jauregg, A. 491, 1 [1931].