

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

Derselbe Körper wird erhalten, wenn man gepulvertes Benzanthron 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 zeitweisigem 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 Benzanthron entstanden sein, vielmehr dürfte es sich bei dem Niederschlag um ein Natriumsalz oder durch Hydrolyse ausgefälltes 1.10-Trimethylen-9-oxy-phenanthren handeln.

4.760 mg Subst.: 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 (Mehrkernige Kohlenwasserstoffe, 17. Mitteil.).

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

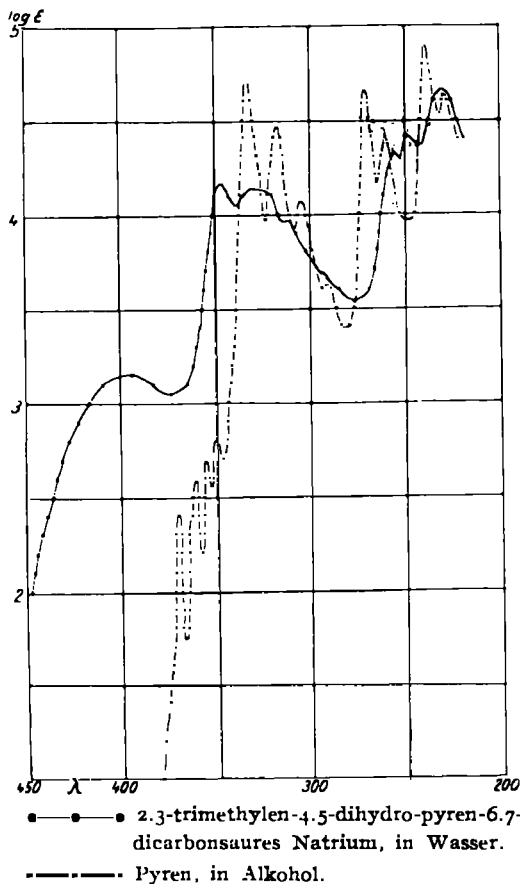
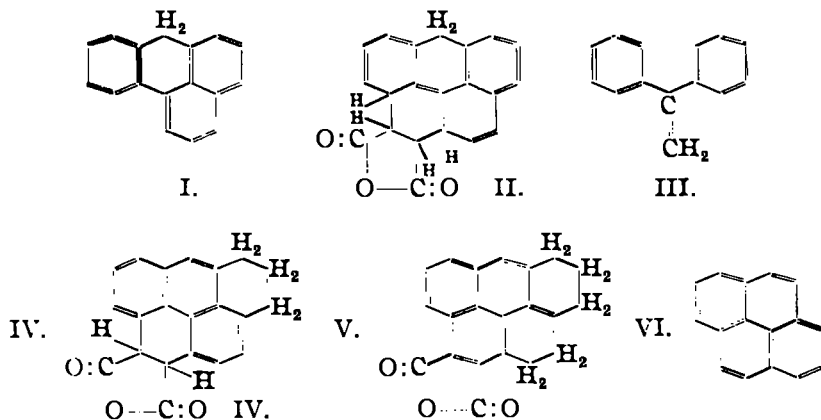
(Eingegangen am 2. August 1932.)

Wird Benzanthren mit Maleinsäure-anhydrid in siedendem Xylol einige Stunden erhitzt, so erhält man bei der Aufarbeitung ein Dicarbonsäure-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-Benzperylen-*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-anhydrid²⁾, 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 Phenylen-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].

eine große Ähnlichkeit in der Verteilung der Doppelbindungen. Die Reaktion wird demnach über die Zwischenstufen II und IV zu V führen.



Das primäre Additionsprodukt II wird sich zunächst in IV umlagern. Dies entspricht dem Übergang vom Benzanthren zum 1,9-Trimethylen-phenanthren (s. voranstehende Mittel.). IV dürfte jedoch aus Gründen der Ringspannung auch nicht beständig sein und sich in V umlagern. V ist nun zwar nur ein 4,5-Dihydro-pyren-Derivat. Da aber der 1,4-naphthochinoide Komplex³⁾ für die Absorption von maßgebendem Einfluß ist, so fällt das Fehlen der Doppelbindung in der 3,4-Stellung nicht sehr ins Gewicht, wie aus der Ähnlichkeit der Extinktionskurve des Pyrens (VI) und des 2,3-Trimethylen-4,5-dihydro-pyren-6,7-dicarbonsäureanhydrids (V) hervorgeht.

Das für die spektrophotische Untersuchung verwendete Pyren wurde durch mehr-

³⁾ Über die Möglichkeit einer 1,5-naphthochinoiden Formulierung des Pyrens, sowie über andere Konstitutionsprobleme in der Pyren-Reihe soll demnächst berichtet werden.

stündiges Kochen in xylolischer Lösung mit Maleinsäure-anhydrid gereinigt. Es hat sich dabei gezeigt, daß Pyren nicht in Reaktion tritt, wohl aber seine gelbe Färbung vollkommen verliert. Die das Pyren gelbfärbende Verunreinigung, die aus Steinkohlenteer bereitete Kohlenwasserstoffe so oft begleitet, ist daher vielleicht ein Anthracen-Derivat. G. Goldschmidt⁴⁾ sieht den Grund für die angebliche citronengelbe Färbung des Pyrens in seiner chinoiden Konstitution. Demnach sollte Anthracen als Abkömmling des o-Chinons auch gefärbt sein, was jedoch ebenso wenig der Fall ist, wie beim Pyren. Die Substitutionsprodukte beider Kohlenwasserstoffe zeigen jedoch bisweilen Färbungen, die durch das Eintreten einer oder mehrerer Banden in den sichtbaren Teil des Spektrums hervorgerufen werden.

Es muß zum Schluß noch darauf hingewiesen werden, daß, während Benzanthren und Perylen mit Maleinsäure-anhydrid reagieren, dies nicht der Fall ist beim Benzanthron, Phenanthren und Chrysen, die es aber wie die Erstgeannten ihrem Bau nach tun müßten, wenn man von der verschiedenen Verteilung der Doppelbindungen absieht. Das verschiedene Verhalten der genannten Körper dürfte der heute recht beliebten Auffassung, daß die aromatische C—C-Bindung durch drei Elektronen gebildet wird, die größten Schwierigkeiten bereiten, da sie für diese Fälle nichts zu vermitteln vermag⁵⁾. Die Schreibweise mit Doppelbindungen, die sich bisher bei unpolaren Körpern durchaus bewährt hat, bringt dies sehr klar zum Ausdruck und hat überdies den Vorteil, daß sie gegebenenfalls in solche mit Elektronen ohne weiteres umgeformt werden kann.

Beschreibung der Versuche.

2.3 - Trimethylen-4.5-dihydro-pyren-6.7-dicarbonsäure-anhydrid (V).

5 g Benzanthren und 5 g Maleinsäure-anhydrid werden in 30 g Xylol 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Xylol wird dann unter Zusatz von verd. Natronlauge mit Wasserdampf abgetrieben, die alkalische Lösung von etwas unverändertem Kohlenwasserstoff abfiltriert und die Dicarbonsäure mit Salzsäure ausgefällt. Sie wird mehrfach zum Zweck der Anhydrisierung aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert. Das Säure-anhydrid bildet schwach gelbe Blättchen, die sich bei 227—230⁰⁶⁾ unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung zersetzen und sich in konz. Schwefelsäure rotbraun mit orangeroter Fluorescenz lösen. Die Lösung in Essigsäure-anhydrid ist gelb, fluoresciert grün und wird am Licht bräunlich. In Alkalien löst sich der Körper grüngelb mit grüner Fluorescenz. Der Umstand, daß diese Lösungen tiefer gefärbt sind als der feste Körper, läßt die Vermutung aufkommen, daß letzterer

⁴⁾ A. 351, 218 [1907].

⁵⁾ Zustände, in denen drei-elektronische Bindungen vorliegen, oder bei denen die aromatischen C-Atome Elektronen-Septette haben, können jedoch möglicherweise bisweilen auftreten, so z. B., wenn Benzol unter dem Einfluß direkten Sonnenlichtes Benzolhexachlorid bildet, oder bei der Entstehung der intensiven Benzol-Bande bei 190 μ . Sie mögen vielleicht das Übergangs-Stadium bei der Oscillation im Sinne der Kekulé'schen Hypothese darstellen, unter den normalen Versuchs-Bedingungen im Laboratorium dürfte jedoch nicht mit ihnen zu rechnen sein.

⁶⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

vielleicht bimolekular ist oder eine andere Verteilung der Doppelbindungen besitzt als die Lösungen⁷⁾. Die Absorption der alkalischen Salze aromatischer Säuren pflegt sonst gegenüber der der freien Säure mehr gegen ultraviolett hin zu liegen, ähnlich wie die Färbungen der Polyen-carbonsäuren bei der Salzbildung zurückgehen⁸⁾.

4.748 mg Sbst.: 13.970 mg CO₂, 1.970 mg H₂O.

C₂₁H₁₄O₃ (314.11). Ber. C 80.23, H 4.49. Gef. C 80.25, H 4.64.

277. Percy Brigl und Hans Grüner: Kohlenhydrate, XIII. Mitteil.¹⁾: Neue Benzal- und Benzoyl-Derivate der Glucose.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule, Hohenheim.]

(Eingegangen am 22. Juli 1932.)

Kürzlich wurde¹⁾ eine neue Benzoylierungsmethode beschrieben, die, mit Hilfe von Borsäure arbeitend, es gestattete, in Zucker-Derivaten nur einzelne Hydroxyle durch Benzoyl zu besetzen. Bei der Glucose wurden ein Di- und ein Tri-benzoat erhalten. In diesem Zusammenhange interessierten uns andere partiell benzoylierte Glucosen mit eindeutig bestimmter Eintrittsstelle der Benzoylgruppe.

Von der Monoaceton-glucose aus ist bereits eine Reihe von Benzoyl-glucosen dargestellt worden, die ihre Benzoylgruppen aber an den Kohlenstoff 3, 5 oder 6 tragen. Um zu solchen Benzoaten zu kommen, in denen die Hydroxyle der ersten drei Kohlenstoffe besetzt waren, wandten wir uns dem Studium des Benzoats der Benzal-glucose zu. Die Synthese der Benzal-glucose, die schon von früheren Autoren²⁾ vergeblich versucht worden ist, ist Zervas³⁾, der im Laboratorium von M. Bergmann arbeitete, gelungen. Er zeigte gleichzeitig, daß es sich um eine Monobenzal-glucose handelte, deren Benzalrest die Stellung 4.6- besetzte. Wir können diesen Schluß nur durchaus bestätigen, da uns eine Verknüpfung des Materials mit dem früher von uns¹⁾ beschriebenen 2.3-Dibenzoyl-4.6-diacetyl- β -Methyl-glucosid gelang. Es gehört damit die Benzal-glucose in die gleiche Reihe hinein, wie die Benzalderivate der Methyl-glucoside⁴⁾.

Diese Benzal-glucose führten wir in ihr Tribenzoat über. Durch Ablösung des Benzalrestes kommt man zur krystallisierten 1.2.3-Tribenzoyl-glucose. Benzoyliert man diese weiter, so entsteht β -Pentabenzoyl-glucopyranose, wodurch in dem Ausgangsmaterial der normale 1.5-Ring bewiesen ist. Acetylierung der Tribenzoyl-glucose ließ zwei Acetyle in 4 und 6 eintreten. Wurde dagegen das Benzal-glucose-tribenzoat direkt mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Chlorzink oder besser etwas Schwefelsäure behandelt, so wurde nicht nur der Benzalrest durch zwei Acetyle ersetzt, sondern gleichzeitig auch das Benzoyl in der 1-Stellung. Man bekommt die

⁷⁾ Anthrafuchson ist auch im festen Zustande trimer, in Lösung monomolekular: Padova, Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 121 [1906], **149**, 217 [1909].

⁸⁾ R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **63**, 2164 [1930].

¹⁾ Brigl u. Grüner, Kohlenhydrate, XII. Mitteil.: A. **495**, 60 [1932].

²⁾ van Ekenstein u. Blanksma, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **25**, 153 [1906].

³⁾ Zervas, B. **64**, 2289 [1931].

⁴⁾ Freudenberg, Toepffer u. Andersen, B. **61**, 1753 [1928]; Ohle u. Spencker, B. **61**, 2387 [1928].