

*p*-Amido-*p*'-[naphthochinon-1.4-yl-2-amido]-benzophenon.

Das in Eisessig aus den Komponenten dargestellte Kondensationsprodukt wurde aus Alkohol in ziegelroten, feinkristallinischen, flachen Prismen erhalten.

0.1132 g Sbst.: 7.7 ccm N (22°, 728 mm).

$C_{23}H_{16}O_3N_2$ . Ber. N 7.60. Gef. N 7.54.

Baumwolle wird in orangem, waschechtem Ton aus der rotgelben Kufe angefärbt.

*p*-Amido-*p*'-[naphthochinon-1.4-yl-2-amido]-diphenylmethan.

Nach halbstündigem Erwärmen der Komponenten in Alkohol scheidet sich beim Erkalten ein rotes Krystallpulver ab, welches durch Umkrystallisieren aus Xylol gereinigt wurde. Schmp. 182°.

0.1853 g Sbst.: 0.5300 g CO<sub>2</sub>, 0.0851 g H<sub>2</sub>O. — 0.1289 g Sbst.: 8.9 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{23}H_{18}O_2N_2$ . Ber. C 77.96, H 5.08, N 7.90.

Gef. » 78.01, » 5.14, » 7.68.

Chloroform und Eisessig lösen schon in der Kälte, Xylol erst beim Kochen sehr leicht. Die hellrote Baumwollfärbung ist nur mäßig waschecht.

Der Badischen Anilin- und Sodafabrik sprechen wir für die bereitwillige Überlassung verschiedener Ausgangsmaterialien unseren besten Dank aus.

Die Arbeit wurde im Chem.-techn. Laboratorium (Prof. Dr. G. Schultz) der Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

**217. Oscar Bally und Roland Scholl:**

**Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf amidierete und auf stickstofffreie Verbindungen der Anthracen-Reihe:**

**Benzanthron und seine Reduktionsprodukte,**

**nebst Bemerkungen über Namenbildung und Ortsbezeichnung hochgegliederter Ringsysteme der Anthracen-Reihe.**

(Eingegangen am 16. Mai 1911.)

## 1. Die neue Methode.

Bekanntlich ist die Enträtselung der Konstitution des von Prud'homme aufgefundenen Alizarinblaus, die wir Graebe verdanken, für Skraup<sup>1)</sup> die Veranlassung gewesen, Glycerin und Schwefelsäure auf einfache aromatische Amine einwirken zu lassen, und hat damit den Anstoß gegeben zur Auffindung der nach Skraup be-

<sup>1)</sup> M. 2, 141 [1881]; H. Caro, Über die Entwicklung der Theerfarben-Industrie, B. 25, Ref. 955 [1892].

nannten Chinolinsynthese, die durch ihre Bequemlichkeit und ihren weiten Geltungsbereich für die Darstellung zahlreicher Chinolinderivate von größter Bedeutung geworden ist.

Wird 2-Amino-anthrachinon dieser Reaktion in Gegenwart eines geeigneten Oxydationsmittels, wie z. B. Nitrobenzolsulfosäure, unterworfen, so entsteht nach dem D. R.-P. 189 234 [1905] der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning der Erwartung gemäß das zuerst von Graebe<sup>1)</sup> durch Oxydation von  $\beta$ -Anthrachinolin dargestellte  $\beta$ -Anthrachinolinchinon,  $C_{17}H_9O_2N$ , vom Schmp.  $185^\circ$ , das hydroxylfreie Seitenstück des Alizarinblaus. Ein gleichartiges Verhalten zeigt 1-Amino-anthrachinon<sup>2)</sup>. Wird aber die Reaktion ohne Oxydationsmittel durchgeführt, dann entsteht, wie O. Bally<sup>3)</sup> schon vorher gefunden hat, bei Verwendung von 2-Amino-anthrachinon — 1-Amino-anthrachinon verhält sich auch hier analog — in der Hauptsache eine Verbindung  $C_{30}H_{11}ON$  vom Schmp.  $251^{(4)}$ . Es treten

1) A. 201, 349 [1880].

2) Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, C. 1908, I, 76.

3) B. 38, 194 [1905]; D. R.-P. 171939 der B. A. S. F. [1904].

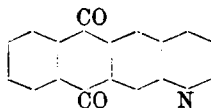
4) Als Nebenprodukt entsteht eine in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung, die durch ihre größere Löslichkeit in verdünnter, heißer Schwefelsäure vom Hauptprodukte getrennt werden kann. Sie schmilzt zunächst ziemlich scharf bei etwa  $235^\circ$ . Krystallisiert man sie aber 6-mal aus je 40—50 Tln. Eisessig, dann einmal aus Anilin, so geht der Schmelzpunkt beträchtlich in die Höhe und bleibt bei  $322^\circ$  unverändert.

0.1284 g Sbst.: 0.3727 g  $CO_2$ , 0.0431 g  $H_2O$ . — 0.1272 g Sbst.: 6 ccm N ( $22^\circ$ , 760 mm).

$C_{17}H_9O_2N$ . Ber. C 78.76, H 3.47, N 5.40.

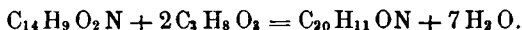
Gef. » 79.14, » 3.73, » 5.46.

Die Verbindung hat also die Zusammensetzung eines Anthrachinolinchinons. Da sie mit den zwei bekannten Anthrachinolinchinonen ( $\alpha$ -Verbindung, Schmp.  $169^\circ$ , Majert, B. 17, 91 [1884], Höchster Farbwerke, C. 1908, I, 76;  $\beta$ -Verbindung, Schmp.  $185^\circ$ , Graebe, l. c.) nicht identisch ist und den Stickstoff in  $\beta$ -Stellung des Anthrachinonkerns enthalten muß, dürfte in ihr das Isomere von linearer Konstitution

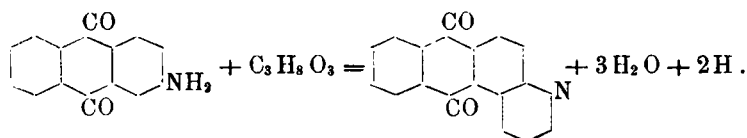


vorliegen, das als 2,3- (oder lin.) Pyridino-anthrachinon oder als  $\gamma$ - (oder lin.) Anthrachinolin-chinon bezeichnet werden kann. Sein hoher Schmelzpunkt dürfte sich aus der allgemeinen Eigenschaft der  $\beta$ -Verbindungen des Anthrachinons erklären, höhere Schmelzpunkte zu haben, als die isomeren  $\alpha$ -Verbindungen.

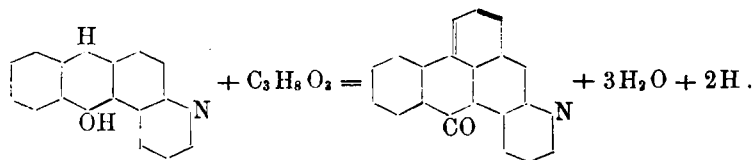
also in diesem Falle 2 Mol. Glycerin in Reaktion, entsprechend der Gleichung



Da sich dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Graebes  $\beta$ -Anthrachinolin-chinon erhalten läßt, man dieses also als Zwischenprodukt bei der von Bally aufgefundenen Reaktion annehmen darf, so verläuft die letztere wahrscheinlich folgendermaßen: Das 2-Amino-anthrachinon geht zunächst über in  $\beta$ -Anthrachinolin-chinon:



Der dabei freiwerdende Wasserstoff reduziert einen Teil des Anthrachinolinchinons zum entsprechenden Anthranolderivate, und dieses kondensiert sich mit Glycerin unter Angliederung eines zweiten, stickstofffreien Ringes entsprechend der Gleichung



Auf ein Mol. 2-Aminoanthrachinon werden somit im ganzen 4 Atome Wasserstoff frei, d. i. die für die Bildung des Anthranolderivates gerade erforderliche Menge<sup>1)</sup>. Näheres über die Art der Angliederung des neuen Ringes siehe weiter unten.

Die Annahme, daß sich der stickstofffreie zweite Ring nach der Seite des Chinolinringes angliedert, wird u. a. durch den von uns

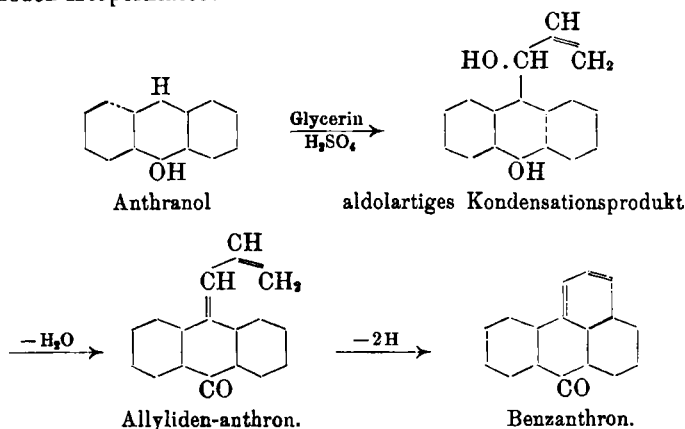
<sup>1)</sup> Neben diesen Vorgängen spielt sich wahrscheinlich, wenn auch in untergeordnetem Maße, noch ein anderer ab. Nach einer Patentanmeldung, F. 23880 [1908], der Farbwerke Meister, Lucius & Brüning, auf die ein Patent nicht erteilt worden ist, und die erfolgte, als unsere Versuche längst abgeschlossen waren, entsteht aus 2-Aminoanthranol, Glycerin und 82-prozentiger Schwefelsäure ein Kondensationsprodukt, das sich bei näherer Untersuchung als 2-Amino-benzanthron erwiesen hat. Da anzunehmen ist, daß 2-Aminoanthranol als Nebenprodukt bei dem oben geschilderten Vorgange durch Einwirkung des in 1. und 2. Phase freiwerdenden Wasserstoffs auf 2-Aminoanthrachinon auftritt, so dürfte auch 2-Amino-benzanthron dem Endprodukte dieses Vorganges beigemischt sein.

allerdings nicht weiter geprüften Umstand wahrscheinlich gemacht, daß bei der Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf  $\beta$ -Nitro-bezw.  $\beta$ -Amino-alizarin die Reaktion über die Bildung des Alizarinblaus nicht hinausgeht, der Angliederung eines stickstofffreien zweiten Ringes also offenbar das eine Hydroxyl des Chinolinkernes im Wege steht.

Die dargelegte Auffassung des inneren Verlaufes der neuen Reaktion ist nun für uns die Veranlassung gewesen, das nicht substituierte Anthranol bezw. Anthron auf sein Verhalten gegenüber Glycerin und Schwefelsäure zu prüfen. Dabei machten wir die Beobachtung, daß Anthranol in der Tat und fast mit derselben Leichtigkeit reagierte, wie 2-Amino-anthrachinon, gemäß der Gleichung



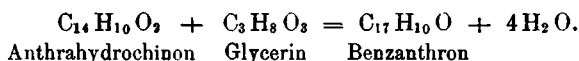
Wahrscheinlich reagiert hier und in allen ähnlichen Fällen, also auch dem vorhin betrachteten, von dem im Gleichgewichte vorhandenen Anthranol-Anthron-Gemisch, wie aus Kurt H. Meyers<sup>1)</sup> schönen Arbeiten zu schließen ist, nur die Enolform, andererseits das Glycerin wie bei der Skraupschen Reaktion in der Form des Acroleins: es entsteht über ein aldolartiges Kondensationsprodukt zunächst ein Allyliden-anthron, das dann 2 Wasserstoffatome verliert unter Bildung des von uns als Benzanthron bezeichneten einfachsten Vertreters der neuen Körperklasse:



Natürlich kann der hierbei auftretende freie Wasserstoff für die Darstellung des Anthranols in der Reaktion selbst nutzbar gemacht werden durch Einführung von dessen sauerstoffreicheren Vorstufen,

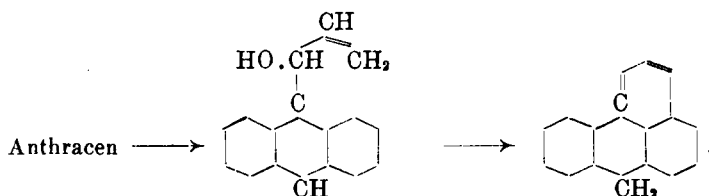
<sup>1)</sup> A. 379, 58 [1911]; 380, 213 [1911].

des »Oxanthranols« (Anthrahydrochinon)<sup>1)</sup> und selbst des Anthrachinons, was im wesentlichen dasselbe bedeutet wie die unmittelbare Verwendung von  $\beta$ -Nitroalizarin (Alizarinorange) bei der Darstellung des Alizarinblaus. Die Erfahrung hat sogar gezeigt, daß die Benzanthron-Bildung am leichtesten vonstatten geht, wenn mit Anthrahydrochinon, nicht mit Anthranol gearbeitet wird. Daß dieses die richtige Arbeitsweise sein muß, geht aus der folgenden Reaktionsgleichung hervor:



In diesen letztgenannten Fällen (Anthrachinon, Anthrahydrochinon) ist, wie ja auch für die Verwendung von reinem  $\beta$ -Nitroalizarin für Alizarinblau, anzunehmen, daß zunächst durch eine Nebenreaktion — vielleicht den primären Eingriff von Acrolein mittels der Äthylengruppe in einen Benzolkern — eine kleine Menge Wasserstoff entwickelt und dadurch etwas Anthranol bzw.  $\beta$ -Aminoalizarin erzeugt wird.

Andererseits kann man aber auch Anthracen verwenden. Wahrscheinlich bildet sich in diesem Falle aus Anthracen und Acrolein zuerst ein aldolartiges Kondensationsprodukt, und aus diesem durch Ringschluß und die reduzierende Wirkung des dabei austretenden Wasserstoffs die von uns auf anderem Wege isolierte, unten als Benzanthren beschriebene Muttersubstanz des Benzanthrons:



Benzanthren aber wird (siehe unten) an der Luft oder durch konzentrierte Schwefelsäure leicht zu Benzanthron oxydiert.

Ein kleiner Teil des Anthracens wird wohl auch durch die konzentrierte Schwefelsäure zunächst zu Anthranol oxydiert und reagiert dann wie dieses weiter. Ein Hinweis darauf liegt in dem kräftigen Auftreten von Schwefeldioxyd, sobald man Anthracen mit konzentrierter Schwefelsäure gegen 100° erhitzt, eine Tatsache, auf die schon Link<sup>2)</sup> hingewiesen hat.

Nach dem vorstehend kurz geschilderten Verfahren können auch Alkyl-, Halogen-, Oxybenzanthrene und Benzanthronsulfo Säuren ge-

<sup>1)</sup> K. H. Meyer, A. 379, 60 ff [1911].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 11, 223 [1875].

wonnen werden, worüber von dem einen von uns in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll.

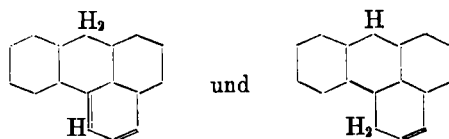
## 2. Die Reduktionsprodukte des Benzanthrone.

Benzanthron bildet je nach den Versuchsbedingungen verschiedene, zum Teil sauerstoffhaltige, zum Teil sauerstofffreie Reduktionsprodukte:



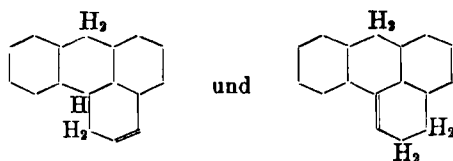
Durch Erhitzen mit alkalischem Hydrosulfit oder mit Zinkstaub und Natronlauge bezw. Ammoniak erhält man langsam eine grüngelbe, luftempfindliche, küpenartige Lösung, die nach Darstellung und Eigenschaften der roten alkalischen Lösung des Anthrahydrochinons entspricht, also ein Salz des wegen experimenteller Schwierigkeiten von uns nicht isolierten Dihydro-benzanthrons der Formel I enthält.

Über Zinkstaub destilliert tauscht Benzanthron seinen Sauerstoff gegen 2 Wasserstoffatome aus und liefert einen von uns als Benzanthron bezeichneten Kohlenwasserstoff  $C_{17}H_{12}$  vom Schmp.  $84^\circ$  (II). Eine Entscheidung zwischen den 2 in Betracht kommenden Formeln



haben wir nicht getroffen.

Wird schließlich Benzanthron mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zum Sieden erhitzt, dann entsteht ein Dihydro-benzanthren,  $C_{17}H_{14}$ , vom Schmp.  $81^\circ$  (Formel III). Auch hier ist noch zwischen zwei Konstitutionsformeln zu entscheiden:



Dihydrobenzanthren ist weniger luftempfindlich als Benzanthron, wird aber durch konzentrierte Schwefelsäure leicht zu Benzanthron oxydiert. Es entsteht auch, wie aus der folgenden Mitteilung von Scholl und

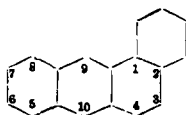
Seer zu entnehmen ist, durch Pyrogenese aus  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin, woraus wir die Berechtigung herleiten, von den beiden angeführten Formeln die erste zu bevorzugen.

### 3. Nomenklatur.

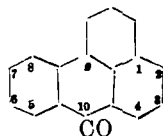
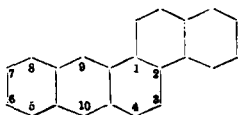
(Vorschläge von R. Scholl.)

Zur rationellen Bezeichnung der Benzanthronderivate und allgemein solcher Systeme, die sich durch Angliederung weiterer Ringe vom Anthracen und Anthrachinon ableiten, stellen wir, unter Benutzung eines Grundgedankens, der von dem einen von uns schon zur Ortsbezeichnung des Pyranthrons<sup>1)</sup>, *meso*-Benzdianthrons und *meso*-Naphthodianthrons<sup>2)</sup> verwendet worden ist, folgende Grundregel auf.

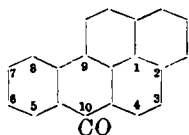
a) Man betrachtet diese Verbindungen als Derivate des Anthracens, die dem Anthracenkerne angegliederten (»aufgepfropften«) Kerne als Substituenten. Für die Bezifferung legt man die für Anthracen übliche Stellungenbezeichnung zugrunde und beginnt mit jener  $\alpha$ -Stellung, die entweder auch dem aufgepfropften Kerne angehört oder ihm bzw. dem leichtesten seiner ringbildenden Atome am nächsten liegt.



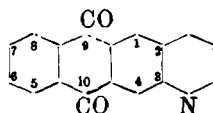
1.2-Benz-anthracen (nach *trans*-bisang.<sup>3)</sup>-1.2-Naphth-  
Graebe Napthanthracen)



1.9-Benz-anthron



2.9-Naphth-anthron



2.3-Pyridino-anthrachinon  
(nach Graebe Anthrachinolin-chinon).

Es mag vielleicht auf den ersten Blick befremdlich erscheinen, daß z. B. die nach diesem Grundgedanken gebildeten Namen 1.2-Benzanthron und 1.9-Benzanthron Verbindungen von verschiedener empirischer Zusammensetzung  $C_{18}H_{12}O$  und  $C_{17}H_{10}O$  bezeichnen. Da

<sup>1)</sup> B. 43, 347, 512 [1910].

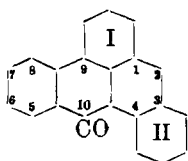
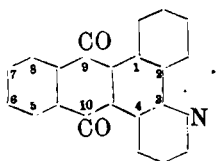
<sup>2)</sup> B. 43, 1735, 1737 [1910].

<sup>3)</sup> Betr. dieser Bezeichnung siehe Scholl und Seer, B. 44, 1235 Fußnote 1 [1911].

aber diese Namen die Konstitution fraglicher Verbindungen ganz eindeutig zum Ausdruck bringen und der Zweck der Nomenklatur in der aromatischen Reihe zumal bei mehrkernigen Systemen mit der empirischen Zusammensetzung in keinem direkten Zusammenhange steht, dürften Bedenken genannter Art unbegründet erscheinen. Gerade die Nichtberücksichtigung der empirischen Zusammensetzung verbürgt diesen Vorschlägen die allgemeinste Anwendbarkeit. Dieser Vorteil ist so groß, daß er durch kleine Bedenken nicht beeinträchtigt werden sollte.

Falls man also aus irgend welchem Grunde Wert auf eine durchsichtiger Bezeichnung legt, kann man die nach Graebes Nomenklatur-Prinzip <sup>1)</sup> gebildeten Namen, nach denen der Anthracenkern bei jeder Veränderung der Konstitution oder Stellung des Pfröplings — z. B. im ang. und lin. Naphthanthrachinon — eine andere Bezifferung erhalte <sup>2)</sup>, durch diese einfacheren ersetzen.

b) Sind dem Anthracenkern 2 oder mehr von einander unabhängige Kerne aufgepfropft, so ist für den Beginn der Bezifferung der Pfröplling von einfachster Zusammensetzung und dichtester Angliederung, also auch der isocyclische vor dem heterocyclischen, maßgebend.

3,4-Benzo-1,9-benz-anthron <sup>3)</sup>

3,4-Pyridino-1,2-benz-anthrachinon.

c) Zur Ortsbezeichnung der Substituenten der aufgepfropften Kerne erhält jeder dieser Kerne eine selbständige Bezifferung, beginnend an seinem dem niedriger bezifferten Kohlenstoffatom des Anthracenkerns sich anschließenden Ende, falls es nicht zweckmäßiger erscheint, ihm die etwa für ihn übliche Bezeichnung zu belassen, z. B. dem Pyridinkern die griechischen Buchstaben. Vor diese Ziffer setzt man in üblicher abgekürzter Schreibweise das Zeichen des aufgepfropften Kernes (Bz = Benzol, Py = Pyridin, Nt = Naphthalin) und, wenn erforderlich, davor in Klammer deren Charakteristik.

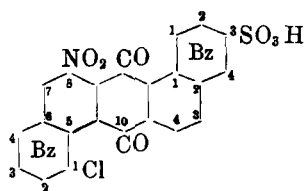
<sup>1)</sup> B. 27, 3066 [1894].

<sup>2)</sup> Man vergleiche Graebe, A. 340, 259 [1905].

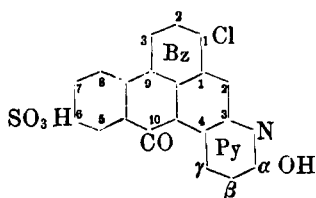
<sup>3)</sup> Ring I ist dichter angegliedert als Ring II.



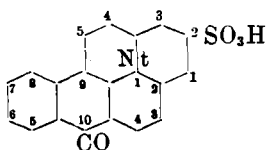
Die einfachen Substituenten des Anthracenkerns werden im allgemeinen vor die Substituenten der aufgepfropften Kerne gesetzt.



8-Nitro-[5.6]-Bz-1-chlor-1.2.5.6-dibenz-anthracinon-[1.2]-Bz-3-sulfosäure



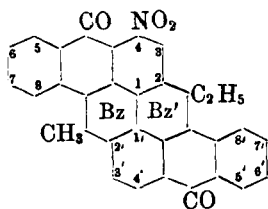
Bz-1-Chlor-Py- $\alpha$ -oxy-3(N)-4-pyridino-1.9-benzanthron-6-sulfosäure



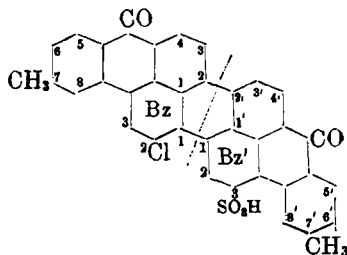
2.9-Naphth-anthron-Nt-2-sulfosäure.

d) Bei hochgegliederten Systemen mit 2 oder mehr selbständigen Anthracenkernen wird die Strukturformel für die Ortsbezeichnung — rationelle Namenbildung ist hier häufig praktisch undurchführbar — nach den Anthracenkernen in der Weise abgeteilt, daß möglichst gleichartige und dicht gegliederte Gruppen entstehen. Jede dieser Gruppen wird nach den oben aufgestellten Regeln für sich beziffert, und die Ziffern der einzelnen Anthracenkerne nebst den Buchstaben-Zeichen der entsprechenden Pfröplinge durch Akzente von einander unterschieden.

So ergeben sich z. B. für Derivate des Pyranthrons und des durch Verschmelzen von Benzanthron mit Ätzkali von Bally entdeckten Violanthrons folgende Bezeichnungsweisen:



4-Nitro-Bz-methyl-Bz'-äthyl-pyranthron

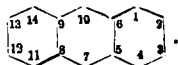
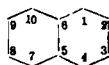


7.7'-Dimethyl-Bz-2-chlor-violanthron-Bz'-3-sulfosäure<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Bezifferung der Bz-Kerne des Violanthrons, wobei Bz.1 und Bz'.1 tote Zahlen bleiben, ist für die Übereinstimmung mit der Ortsbezeichnung beim Benzanthron empfehlenswert, wie es überhaupt ein Vorzug der

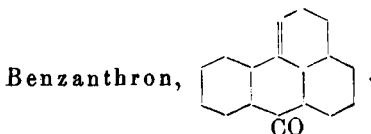
Mit zunehmender Kompliziertheit der Gebilde wird schließlich jeder klaren Namensbildung und Ortsbezeichnung eine Grenze gesteckt. In solchen Fällen wird die Strukturformel der einzige klare Ausdruck einer Verbindung.

Vor kurzem hat W. Borsche<sup>1)</sup> einige Regeln für die Bezifferung polycyclischer Systeme mit kondensierten Kernen in Vorschlag gebracht, wonach z. B. Naphthalin und Anthracen folgende Ortsbezeichnung erhalten würden:



Die Annahme dieses Vorschlages würde die Umbezeichnung tausender von Verbindungen nötig machen und statt einer Klärung eine Verwirrung in der Literatur zur Folge haben. Wenn es bis heute nicht gelungen ist, Namen wie Benzol und Naphthalin, die internationalem Übereinkommen widersprechen, aus der Literatur verschwinden zu lassen, dann haben Vorschläge, wie der von Borsche, denen eine lang eingesessene internationale Übung entgegensteht, keine Aussicht, befolgt zu werden. Man wird sich bei Vorschlägen zur Stellungsbezeichnung in hochkondensierten Ringgebilden damit begnügen müssen, unter Anlehnung an Vorhandenes das wirklich Erreichbare zu wollen.

### Experimentelles.



(Bearbeitet von O. Bally.)

Man löst bzw. suspendiert 1 Tl. Anthranol in 15 Tln. 82-prozentiger Schwefelsäure (spez. Gewicht 1.755), fügt 1 Tl. Glycerin dazu und erwärmt vorsichtig auf 120°<sup>2)</sup>. Hier beginnt die Flüssigkeit, sich

neuen Vorschläge ist, daß die Bezeichnung der hochgegliederten Ringgebilde mit der der einfacheren Anthracenkörper, die zu ihrem Aufbau gedient haben, meistens in Übereinstimmung gebracht werden kann.

<sup>1)</sup> A. 377, 75 [1910].

<sup>2)</sup> D. R.-P. 176018 der B. A. S. F. (Verwendung von Anthrachinon, Anthranol, Oxanthranol); D. R.-P. 176019 der B. A. S. F. (Verwendung von Anthracen). An Stelle von Glycerin lassen sich nach dem D. R.-P. 204354 der B. A. S. F. auch Monochlor-, Dichlor-, Epichlorhydrin, Acetin und ähnliche Derivate verwenden.

zu röten, und es setzt eine ziemlich stürmische Reaktion unter Entweichen von Schwefeldioxyd ein. Man hält die Temperatur durch zeitweises Abkühlen oder Erwärmen 4 Stunden auf dieser Höhe, gießt die erkaltete Flüssigkeit in Wasser, wäscht den olivgrünen Niederschlag gut aus, kocht ihn zur Entfernung alkalilöslicher Beimengungen  $\frac{1}{2}$  Stunde mit etwa der 13-fachen Menge einprozentiger Natronlauge und krystallisiert ihn nach dem Trocknen aus Alkohol oder Eisessig um, worin er zum größten Teil löslich ist.

Man kann auch die Darstellung des Anthranols mit der des Benzanthrone vereinigen und verfährt dann zweckmäßig so, daß man 1 Tl. Anthrachinon in 40 Tle. 82-prozentiger Schwefelsäure einrührt, 2 Tle. Anilinsulfat hinzufügt, die Masse langsam auf  $100^{\circ}$  erwärmt und nun mit einer Mischung von 1 Tl. Glycerin mit 3 Tln. 82-prozentiger Schwefelsäure versetzt. Die Temperatur steigt von selbst auf  $120^{\circ}$ . Die weitere Behandlung ist wie oben; hierbei liefert das Anilinsulfat, indem es in Chinolin übergeht, den zur Reduktion des Anthrachinons erforderlichen Wasserstoff. Auch aus Anthrahydrochinon und Anthracen erhält man mit Glycerin und Schwefelsäure Benzanthron.

Benzanthron bildet feine, gelbe Nadeln vom Schmp.  $170^{\circ}$ ; es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure leuchtend orangerot mit olivgrüner Fluoreszenz.

Für die Analyse wurde es bei  $125^{\circ}$  getrocknet.

0.1392 g Subst.: 0.4530 g  $\text{CO}_2$ , 0.0592 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1625 g Subst.: 0.5284 g  $\text{CO}_2$ , 0.0660 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}$ . Ber. C 88.70, H 4.35.

Gef. » 88.76, 88.67, » 4.73, 4.52.

Benzanthron gibt bei der Oxydation mit Chromsäure die bekannte Anthrachinon-1-carbonsäure. Da dieser Übergang schon durch die Mitteilung von Liebermann und Roka<sup>1)</sup> bekannt geworden ist, sei nur kurz erwähnt, daß etwas abweichend von diesen Autoren verfahren und eine Lösung von 10 g Benzanthron in 300 g Eisessig siedend portionsweise mit 40 g Chromsäure in 200 g Eisessig versetzt, die Lösung nach vierstündigem Sieden in Wasser gegossen und der Niederschlag durch Umkrystallisieren aus Toluol gereinigt wurde<sup>2)</sup>.

#### Reduktionsprodukte des Benzanthrone.

(Bearbeitet von R. Scholl und G. Lentz.)

Dihydro-benzanthron,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}$  (Formel I auf S. 1661).

Beim Erhitzen von Benzanthron mit alkalischer Hydrosulfidlösung oder mit Zinkstaub und Natronlauge bezw. Ammoniak entsteht lang-

<sup>1)</sup> B. 41, 1425 [1908].

<sup>2)</sup> Die Versuche wurden schon im November 1905 ausgeführt.

sam eine grüngelbe, küpenartige Lösung, die an der Luft leicht wieder Benzanthron abscheidet, also offenbar Dihydrobenzanthron in der Enolform enthält. Auf die Reindarstellung wurde in Folge der damit verbundenen experimentellen Schwierigkeiten verzichtet.

Benzanthren,  $C_{17}H_{12}$  (Formel II auf S. 1661).

1 g Benzanthron wird im Wasserstoffstrom in der üblichen Weise<sup>1)</sup> über erhitzten Bimstein-Zinkstaub im Verbrennungsrohr destilliert. Das rote, mit Zink durchsetzte Sublimationsprodukt (0.3 g) oxydiert sich an der Luft, namentlich in Lösung leicht zu Benzanthron, weshalb bei seiner Reinigung besondere Vorsicht am Platze ist. Wir haben es in einem von Kohlendioxyd durchströmten kleinen Gefäß in Alkohol, der 0.1 g Zinnchlorür und 2—3 Tropfen konzentrierte Salzsäure enthielt, heiß gelöst, die rote Flüssigkeit 5 Minuten im siedenden Wasserbade mit Tierkohle behandelt, unter Zuhülfenahme von Kohlendioxyd heiß filtriert und das hellgelbe, grün fluorescierende Filtrat auf etwa 5 ccm eingedampft. Beim Erkalten schieden sich schwachgelbe, kleine Krystallblätter von starkem Glanz aus. Da sie etwas zinnhaltige Asche hinterließen, wurden sie unter Ausschluß von Zinnchlorür nochmals aus heißem Alkohol im Kohlendioxyd-Strom umkrystallisiert. Die Verbindung schmolz wie vorher die aschehaltige bei 84°. Für die Analyse wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure rasch getrocknet.

0.1016 g Sbst.: 0.3506 g  $CO_2$ , 0.0540 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{12}$ . Ber. C 94.40, H 5.60.

Gef. » 94.13, » 5.90.

Benzanthren löst sich in konzentrierter Schwefelsäure rot mit rotbrauner Fluorescenz unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, also offenbar allmählichem Übergang in Benzanthron, in den organischen Mitteln gelb mit grüner Fluorescenz. An der Luft wird es in trockenem Zustande langsam, in gelöstem oder feuchtem Zustande rasch zu Benzanthron oxydiert.

Wie nachträglich mit Hrn. Dr. Chr. Seer festgestellt wurde, bedient man sich zur Reinigung des Benzanthrens zweckmäßig des luftbeständigen

*Benzanthren-pikrats*,  $C_{17}H_{12}$ ,  $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ .

Das rohe Benzanthren wird zu diesem Zwecke in Alkohol gelöst, nach Zusatz von Tierkohle 10 Minuten auf dem Wasserbade gekocht, filtriert und das Filtrat heiß mit einem Überschuß von 5-prozentiger, alkoholischer Pikrin-

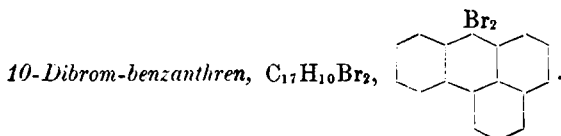
<sup>1)</sup> Vergl. Gattermanns Praxis d. organ. Chemikers.

säurelösung versetzt. Beim Erkalten krystallisiert das Benzanthren-pikrat in feinen, dunkelroten Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 110—111° schmelzen.

Analyse: (Substanz 3-mal aus Alkohol umkrystallisiert). 0.1418 g Sbst.: 12.3 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{23}H_{15}O_7N_3$ . Ber. N 9.44. Gef. N 9.91.

Durch Zersetzen des Pikrats mit Ammoniakwasser erhält man das reine Benzanthren.



Eine ganz konzentrierte Eisessiglösung von 0.2 g Benzanthren wird langsam in 3 g (theoretisch 2.9 g) einer 10-prozentigen Lösung von Brom in Eisessig eingetragen. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren des entstehenden Niederschlages aus Alkohol erhält man gelbe Krystalle vom Schmp. 174° (nicht ganz scharf). Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure rot mit rotbrauner Fluoreszenz, also wie Benzanthren. Für die Analyse wurden sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1020 g Sbst.: 0.1036 g AgBr.

$C_{17}H_{10}Br_2$ . Ber. Br 42.78. Gef. Br 43.45.

Dihydro-benzanthren,  $C_{17}H_{14}$  (Formel III auf S. 1661).

1 g Benzanthron wird mit 15 g Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 0.2 g rotem Phosphor 10 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das harzige, dunkle Reduktionsprodukt wird mit Wasser ausgewaschen und mit heißem Alkohol ausgezogen. Durch Eindampfen und Erkaltenlassen der alkoholischen Lösung gewinnt man zunächst ein Nebenprodukt als braungelben, amorphen Niederschlag, löslich in konzentrierter Schwefelsäure erst bei längerer Einwirkung blau mit dunkelbrauner Fluoreszenz<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Dieser Körper entsteht auch als Nebenprodukt, wenn man Benzanthron mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° oder 190° erhitzt, wurde von uns aber nicht in reiner Form gefaßt. In den üblichen Mitteln löst er sich verhältnismäßig leicht gelb mit grüner Fluoreszenz, sein Schmelzpunkt liegt oberhalb 320°. Die nach kurzem Digerieren entstehende blaue Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erwärmen mißfarbig (bei etwa 120°), violettbraun (etwa 150°) und schließlich braun, unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefeldioxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen diese Über-

Aus dem weiter eingedampften Filtrat, dem man gegebenenfalls einige Tropfen Wasser zusetzt, krystallisiert beim Erkalten das Dihydrobenzanthren in konzentrisch angeordneten, gelblichen Nadeln vom Schmp.  $81^{\circ}$ .

0.1102 g Sbst.: 0.3774 g  $\text{CO}_2$ , 0.0670 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}$ . Ber. C 93.53, H 6.47.

Gef. » 93.40, » 6.65.

Dihydrobenzanthren löst sich ziemlich leicht in den gebräuchlichen Mitteln gelb mit grüner Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich erst bei längerem Stehen oder beim Erwärmen rot mit rotbrauner Fluorescenz unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und wird dabei in Benzanthren verwandelt. Dihydrobenzanthren scheint weniger luftempfindlich zu sein als Benzanthren.

Auch bei  $150^{\circ}$  gibt Benzanthron mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in der Hauptsache Dihydrobenzanthren.

Wie mit Hrn. Dr. Chr. Seer nachträglich festgestellt wurde, reinigt man auch das Dihydrobenzanthren am besten über das luftbeständige

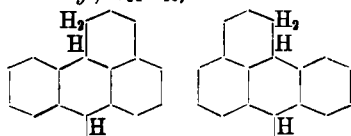
*Pikrat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ .

Das rohe, harzige Dihydrobenzanthren (aus 10 g Benzanthron) wird zu dem Zweck viermal mit je 50 ccm siedendem Alkohol ausgezogen, die vereinigten Filtrate auf die Hälfte eingeengt, unter Kohlendioxyd stehen gelassen und am nächsten Tage von einer geringen Menge ausgeschiedener brauner Flocken abfiltriert. Das Filtrat wird heiß mit dem gleichen Volumen einer 5-prozentigen alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Das Dihydrobenzanthren-pikrat scheidet sich allmählich in Form orangegelber, glänzender, federförmig angeordneter Krystalle aus. Nach 14 Stunden wird der Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 0.8 g. Aus dem Filtrat erhält man durch starkes Einengen und nochmaliges Umkrystallisieren des ausgeschiedenen Krystallbreis weitere 0.5 g reiner Substanz. Dihydrobenzanthren-pikrat schmilzt bei  $125^{\circ}$ . Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

0.1346 g Sbst.: 11.6 ccm N ( $18^{\circ}$ , 730 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$ . Ber. N 9.40. Gef. N 9.71.

gänge sehr langsam. Der hohe Schmelzpunkt läßt auf eine Verdoppelung der Molekulargröße schließen. Dem würde die Annahme entsprechen, daß der Körper *Bis-dihydro-benzanthryl*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}$ ,



oder *Bis-tetrahydro-benzanthryl*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}$ , wäre. Auch die Analysen des Rohproduktes stimmen annähernd mit dieser Formel überein.

Durch Zersetzen des Pikrats mit Ammoniakwasser erhält man reines Dihydrobenzanthren.

Vor nicht langer Zeit haben Liebermann und Roka<sup>1)</sup> durch Reduktion von Benzanthron auf ähnlichem Wege einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 80° erhalten, über dessen Zusammensetzung, ob  $C_{17}H_{14}$  oder  $C_{17}H_{16}$ , sie im Zweifel blieben. Dieser Kohlenwasserstoff war offenbar *Dihydrobenzanthren*. Das, von ihnen durch Zinkstaub-Destillation von Benzanthron erhaltene Produkt, das sie mit dem Vorstehenden im wesentlichen für identisch hielten, war dagegen offenbar *Benzanthren*.

*Monobrom-dihydro-benzanthren.*

Man versetzt eine konzentrierte, auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung von 1 g Dihydrobenzanthren in Eisessig mit 14.5 g einer 10-prozentigen Lösung von Brom in Eisessig (d. i. das Doppelte der theoretischen Menge). Das Monobromderivat scheidet sich sofort in krystalliner Form aus, wird nach 3 Stunden von der Mutterlauge, die eine kleine Menge des durch Wasser fällbaren Dibromids enthält, durch Filtrieren getrennt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Es bildet farblose, glänzende Krystalle vom Schmp. 123°. Für die Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1048 g Sbst.: 0.0658 g AgBr.

$C_{17}H_{13}Br$ . Ber. Br 26.93. Gef. Br 26.72.

Die Verbindung ist unlöslich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure, löst sich aber beim Erwärmen rotbraun mit brauner Fluorescenz.

*Dibrom-dihydro-benzanthren.*

Eine möglichst konzentrierte Lösung von 1 g Dihydrobenzanthren in Eisessig wird bei gewöhnlicher Temperatur in 29 g einer 10-proz. Lösung von Brom in Eisessig (enthaltend das Doppelte der theoretischen Menge) tropfenweise eingerührt. Der Niederschlag wird nach 24 Stunden durch Filtrieren von der Mutterlauge getrennt und unter Anwendung von Tierkohle zweimal aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Man erhält fast farblose Nadeln mit gelblichem Stich vom Schmp. 157°.

0.1060 g Sbst.: 0.1060 g AgBr.

$C_{17}H_{12}Br_2$ . Ber. Br 42.55. Gef. Br 42.55.

Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält sich die Verbindung wie Dihydrobenzanthren.

Ludwigshafen a. Rh. und Graz, Mai 1911.

<sup>1)</sup> B. 41, 1423 [1908].