

# Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs und Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid;

von *Roland Scholl* und *Christian Seer*.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingelaufen am 27. August 1912.)

*Inhaltsübersicht des theoretischen Teils:* 1. Bekannte Methoden. 2. Neue Methode. 3. Synthese des Benzanthrons und einfacher Benzanthronderivate. 4. Synthese des lin. Phthaloylbenzanthrons. 5. Ausbau des Pyrens zu Pyranthron. 6. Isomere Diacylderivate des Pyrens und Konstitution des Pyrenchinons. 7. Konstitution und Synthese des Violanthrons. 8. Verknüpfung aromatischer Kerne bei heterocyclischen Verbindungen. 9. Anwendungsbereich der neuen Methode. 10. Wirkungsweise des Aluminiumchlorids. 11. Ausblicke.

## Theoretischer Teil.

### 1. Bekannte Methoden.

Zum Verknüpfen aromatischer Kerne durch Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs stehen uns zwei Wege offen. Einmal der Weg der Oxydation, der weder in bezug auf die oxydierbaren Stoffe, noch in bezug auf die verwendbaren Oxydationsmittel einer allgemeineren Beschränkung zu unterliegen scheint. Denn sowohl Phenole, aromatische Amine, Azokörper u. a. mehr als auch die damit verglichen widerstandsfähigeren aromatischen Kohlenwasserstoffe und heterocyclische Analoga der selben, wie Thiophen und seine Derivate<sup>1)</sup>, sind mit den verschiedenartigsten sauren wie alkalischen Mitteln

<sup>1)</sup> Töhl, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 666 (1894). Töhl und Eberhard, ebenda 26, 2948 (1893).

in der angegebenen Richtung oxydiert worden.<sup>1)</sup> In der Praxis ist dieser Weg immerhin beschränkt, indem, abgesehen von Nebenreaktionen, namentlich dort, wo schärfere Oxydationsmittel angewendet werden müssen, die primären Oxydationsprodukte bisweilen nicht gefaßt, sondern nur in Form von Abbauprodukten nachgewiesen werden können. So erhält man zwar aus Naphthalin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure u. a. 1,1'-Binaphthyl<sup>2)</sup>, dagegen aus Benzol unter denselben Bedingungen an Stelle von Biphenyl Benzoesäure.<sup>3)</sup>

Der zweite Weg zur Verknüpfung aromatischer Kerne durch Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs ist der Weg der pyrogenen Synthese. Diese Reaktion, welche lange vor ihrer zielbewußten Anwendung bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und anderer Pflanzenprodukte zur Ausführung gelangte, wo sie bei der Entstehung von Biphenyl, Benzerythren, Fluoren, Biphenylenoxyd, Carbazol u. a. eine Rolle spielt<sup>4)</sup>, hat ihr Musterbeispiel in der von Berthelot entdeckten pyrogenen Umwandlung von Benzol in Biphenyl gefunden.

---

<sup>1)</sup> Zusammenstellungen in Elbs, Die synthet. Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen, Bd. II (1891), S. 17—29. Weyl, Die Methoden der organischen Chemie (1911) in den Abschnitten „Oxydation“ von Stoermer, S. 70 und „Kondensation“ von Kempf, S. 332. Weitere Angaben über neuere Literatur bei Brass, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2529 (1912) und bei Kehrman und Micewicz, ebenda 45, 2641 (1912). Die Verknüpfung aromatischer Kerne in der oxydierenden Alkalischmelze von Phenolen [Barth und Schreder, Monatsh. 4, 176 (1883); 5, 589 (1884); Elbs, Die synthetischen Darstellungsmethoden, Bd. II (1891), S. 8] und Benzolcarbonsäuren [Barth und Schreder, Monatsh. 3, 645, 808 (1882)] nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als dabei Wasserstoff verfügbar werden muß.

<sup>2)</sup> Lossen, diese Annalen 144, 78 (1867). W. Smith, Journ. chem. Soc. 35, 225 (1879).

<sup>3)</sup> Carius, diese Annalen 148, 50 (1868).

<sup>4)</sup> Zur Frage der Aufbaureaktionen bei der trocknen Destillation der Steinkohlen vgl. R. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1615 (1912).

Auch hier sind es hauptsächlich aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole und aromatische Amine, die, auf Rotglut erhitzt, aromatisch gebundenen Wasserstoff verlieren unter Verknüpfung der von diesem Verluste betroffenen Kerne.<sup>1)</sup>

Auch diese pyrogenen Synthesen sind in ihrer Anwendbarkeit beschränkt. Nur in wenig Fällen werden die für die Einleitung der gewünschten Reaktionen nötigen hohen Temperaturen ohne weitergehende Zersetzung der Ausgangs- oder Endprodukte vertragen. Auch verlaufen gewöhnlich verschiedene pyrogene Synthesen nebeneinander, so daß die Ausbeuten an den einzelnen Produkten erniedrigt, die Schwierigkeiten der Reinigung erhöht werden.

Der Gedanke drängt sich auf, diese Schwierigkeiten durch katalytische Beschleunigung der Abspaltungsgeschwindigkeit des aromatisch gebundenen Wasserstoffs zu beseitigen und die Reaktionen schon bei Temperaturen in den Bereich praktischer Verwendbarkeit treten zu lassen, bei welchen die erwähnten Übelstände noch nicht oder nicht in gleichem Maße vorhanden sind.

## 2. Die neue Methode.

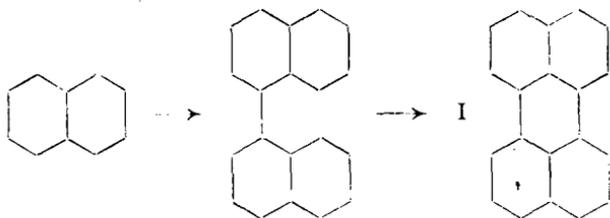
Katalytische Beschleuniger für die Abspaltung von Wasserstoff sind bekanntlich die zuerst von Sabatier und seinen Mitarbeitern bei ihren schönen Arbeiten über die Hydrierung und Dehydrierung organischer Verbindungen benutzten fein verteilten Metalle. Aber die Wirkung dieser Katalysatoren macht vor dem Wasserstoff *aromatischer* Kerne halt.<sup>2)</sup>

---

<sup>1)</sup> Zusammenstellung bei Elbs, *Synthetische Darstellungsmethoden*, Bd. II (1891), S. 2—8.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1998 (1911); siehe auch den Abschnitt über Katalyse von Szeliński in Weyls *Methoden der organischen Chemie*, Bd. II, 287 (1909) und Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3121 (1911). Ob bei den Versuchen von Sabatier und Mailhe [Compt. rend. **151**, 492 (1910)] über die katalytische Darstellung von

Dagegen ist vom wasserfreien Aluminiumchlorid an vereinzelt Beispielen schon lange bekannt, daß es imstande ist, aromatisch gebundenen Wasserstoff bei verhältnismäßig niederen Temperaturen abzuspalten. Schon Friedel und Crafts haben, was sich in der deutschen Sammelliteratur nicht verzeichnet findet, aus Benzol durch Aluminiumchlorid bei 180—200° u. a. *Biphenyl*, aus Naphthalin schon unter 100° *2,2'-Binaphthyl* erhalten.<sup>1)</sup> Wir selbst haben dann im Verein mit R. Weitzenböck<sup>2)</sup> gezeigt, daß die Kondensation des Naphthalins durch Aluminiumchlorid auch in  $\alpha$ -Stellung erfolgen kann, durch den von uns geführten Nachweis der Entstehung von *Perylen* (I) beim Verbacken sowohl von Naphthalin bei 180°, als auch von 1,1'-Binaphthyl bei 140° mit Aluminiumchlorid.<sup>3)</sup>



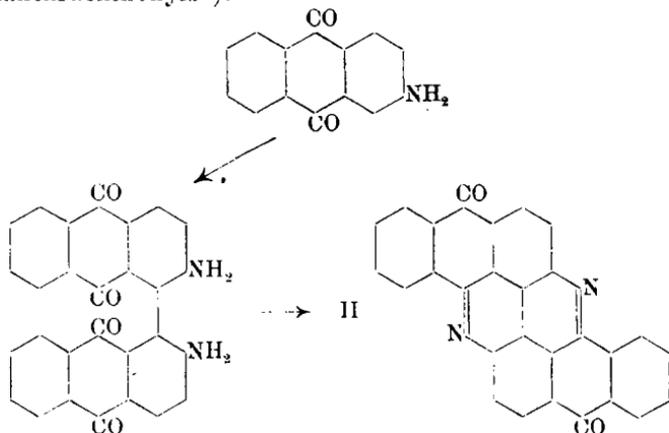
Diaryläthern durch Überleiten von Phenolen über überhitzte Thorerde auch die zwischen 450 und 500° als Nebenprodukte auftretenden *Biphenylenoxyde* ihre Entstehung, soweit die Herstellung der Biphenylbindung in Frage kommt, der katalytischen Wirkung des Thoroxys verdanken, ist aus den Angaben der Autoren nicht ersichtlich.

<sup>1)</sup> Comp. rend. **100**, 692 (1885); vgl. Wegscheider, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3200 (1890) und Annie Homer, Journ. chem. Soc. **91**, 1103; Zentralbl. **1907**, II, 600.

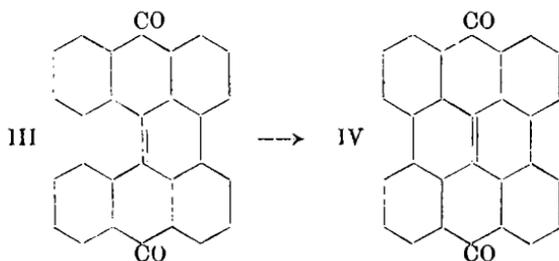
<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2202 (1910).

<sup>3)</sup> Zu all diesen durch Aluminiumchlorid bewirkten Synthesen sind die katalytisch nicht beeinflussten Vergleichsreaktionen auf pyrogenem Gebiete bekannt. Vom Übergang des Benzols in Biphenyl ist vorhin schon die Rede gewesen. Weniger bekannt ist, daß W. Smith aus Naphthalin auf pyrogenem Wege alle drei möglichen Binaphthyle erhalten hat [Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 467 (1876); **10**, 1603 (1877)] und anscheinend sogar Perylen, allerdings in unreiner Form (Schmelzp. 250—255 statt 264—265°). In Beil-

Entsprechende Beobachtungen liegen auf dem Anthracengebiete vor. Beim Verbacken von 2-Aminoanthrachinon mit Aluminiumchlorid entsteht Flavanthren<sup>1)</sup> (II), wahrscheinlich über die Vorstufe des 2,2'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyls<sup>2)</sup>:



und meso-Benzdianthron wird, nach Versuchen, die der eine von uns mit Mansfeld ausgeführt hat, durch Aluminiumchlorid bei 140—145° glatt in meso-Naphthodianthron verwandelt.<sup>3)</sup>



steins Handbuch, 3. Aufl., II, 295, ist freilich nur vermerkt, daß Naphthalin, mit Antimontrichlorid oder Zinntetrachlorid durch hoch-erhitzte Röhren geleitet, in die Binaphthyle verwandelt werde. Aus den Quellen ist aber ersichtlich, daß auch Naphthalin für sich allein in dieser Weise reagiert.

<sup>1)</sup> B. A. S. F., D. R.-P. 136 015 (R. Bohn).

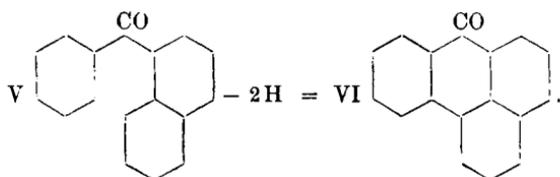
<sup>2)</sup> Diese Annahme erscheint mir heute wahrscheinlicher als die früher [Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1693 (1907)] entwickelte. Scholl.

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1737 (1910).

Der auffallend glatte Verlauf der zuletzt genannten Reaktion ist nun für uns die Veranlassung gewesen, weitere aromatische Verbindungen in derselben Richtung zu untersuchen. Diese Versuche sind von unerwartet günstigem Erfolge gewesen und haben erkennen lassen, daß man durch Zusammenbacken namentlich aromatischer Ketone mit Aluminiumchlorid bei Temperaturen von etwa 80—140° besonders in solchen Fällen aromatische Kerne verknüpfen kann, wo, wie bei zweien der oben angeführten Beispiele (Perylen und meso-Naphthodianthron), der Austritt von Wasserstoff die Bildung neuer Ringe zur Folge hat.

### 3. Synthese des Benzanthrons und einfacher Benzanthron-derivate.

Wenn man *α-Naphthylphenylketon* mit Aluminiumchlorid bei 140° zusammenbäckt, erhält man in guter Ausbeute und im Zustande großer Reinheit das zuerst von Bally und dem einen von uns<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Anthranol dargestellte *Benzanthron*:



Der Wasserstoff wird dabei nur zum kleinen Teile in freier Form entbunden. Bei einem quantitativen Versuche erhielten wir nur 6 Proz. der theoretisch möglichen Menge. Der größte Teil wird in Reduktionsvorgängen verbraucht — wie ja bisweilen auch bei der katalytischen Wirkung fein verteilter Metalle<sup>2)</sup>, — in

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1656 (1911).

<sup>2)</sup> Z. B. geben ungesättigte Alkohole bei 300° über Kupfer geleitet zu 50 Proz. die gesättigten Aldehyde. Sabatier und Senderens, Comp. rend. **136**, 983 (1903). Bouveault, Bull. (4) **3**, 121 (1908).

erster Linie wohl für die Bildung von *Dihydrobenzanthron*<sup>1)</sup>, vielleicht auch von *Benzanthren* und *Dihydrobenzanthren*<sup>2)</sup>, lauter autoxydablen Stoffen, die wahrscheinlich bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid besonders leicht zu Benzanthren zurückoxydiert werden, in ähnlicher Weise wie Dimethylanilin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid an der Luft zu Tetramethylbenzidin oxydiert wird.<sup>3)</sup>

*Wasserfreies Eisenchlorid*, das wegen seiner gleichzeitig kondensierenden und oxydierenden Eigenschaften gute Erfolge erwarten ließ, wirkt zwar auf  $\alpha$ -Naphthylphenylketon unter Bildung von Benzanthren, bleibt aber bezüglich Ausbeute und Reinheit des letzteren weit hinter Aluminiumchlorid zurück.

Der Übergang des  $\alpha$ -Naphthylphenylketons mit Aluminiumchlorid in Benzanthren ist ein typisches Beispiel für eine ganz allgemeine Reaktion. *Aromatische Mono- und Polyketone, die wenigstens eine freie Peristellung zu einem Ketoncarbonyl enthalten, erleiden diese Kondensation in derselben Weise.*

Wir haben die Reaktion zunächst auf einfache, dann auf entferntere Derivate des  $\alpha$ -Naphthylphenylketons ausgedehnt.

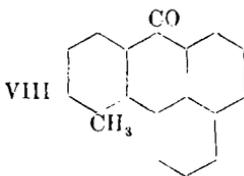
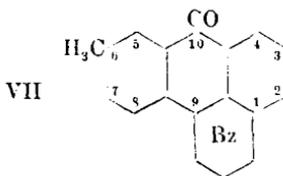
Die drei  $\alpha$ -Naphthyltolylketone haben sich mit Leichtigkeit zu *Methylbenzanthronen* kondensieren lassen. Während die Konstitution der Produkte aus  $\alpha$ -Naphthyl-*o*- und -*p*-tolylketon aus der Bildungsweise unzweideutig hervorgeht, kommen für das Produkt aus  $\alpha$ -Naphthyl-*m*-tolylketon zwei Formeln in Frage, die eines 6- und 8-Methyl-1,9-benzanthrons.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Bally und Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1666 (1911).

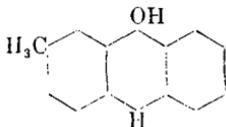
<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1667 (1911).

<sup>3)</sup> Giraud, Bull. (3) **1**, 691 (1889).

<sup>4)</sup> Über die Bezeichnung der Benzanthronderivate und anderer hochgegliedeter Anthracenderivate siehe Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1662 (1911) und Scholl und Eberle, Monatsb. **32**, 1048 (1911).



Die von uns erhaltene Verbindung hat sich nach Bally (Privatmitteilung) als identisch erwiesen mit einem von Bertram Mayer<sup>1)</sup> aus 2-Methylantranol-9 (durch Kondensation von 4-Methyldiphenylmethan-2'-carbonsäure),



Glycerin und Schwefelsäure dargestellten Methylbenzanthron vom Schmelzp. 170°. Da für dieses die zweite Formel (VIII) ausgeschlossen ist, kann das Kondensationsprodukt des  $\alpha$ -Naphthyl-m-tolylketons nur *6-Methyl-1,9-benzanthron* sein.

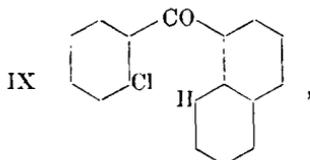
Aus  $\alpha$ -Naphthyl-*p*-biphenylketon,  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$ , erhielten wir *7-Phenyl-1,9-benzanthron*.

*4-Oxy- $\alpha$ (1)-naphthylphenylketon*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , lieferte als Hauptprodukt *2-Oxydihydro-1,9-benzanthron*, das in alkalischer Lösung an der Luft in *2-Oxy-1,9-benzanthron* übergeht, aber infolge seiner verhältnismäßigen Beständigkeit unschwer in reiner Form gefaßt werden konnte. Die reduzierende Wirkung des abgespaltenen Wasserstoffes tritt also hier besonders augenfällig zutage.

$\alpha$ -Naphthyl-*o*-chlorphenylketon, das wir auf sein Verhalten gegen Aluminiumchlorid prüften, um festzustellen, ob es in normaler Weise unter Abspaltung zweier Wasserstoffe in 5-Chlor-1,9-benzanthron oder etwa unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in 1,9-Benzanthron selbst übergehe, reagierte merkwürdigerweise nicht. Ob diesem Versagen eine allgemeine Eigenschaft der  $\alpha$ -Naphthyl-

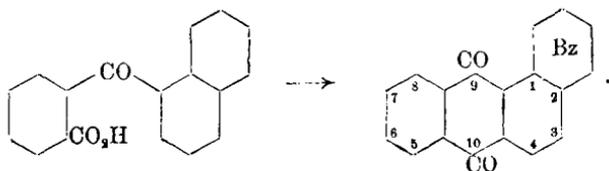
<sup>1)</sup> Französ. Pat. 407593 der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

halogenphenylketone zugrunde liegt, oder ob es durch die besondere Natur der o-Chlorverbindung verursacht wird, etwa dadurch, daß sich das Chlor in nächste Nähe zu dem durch die Wirkung des Aluminiumchlorids gelockerten Naphthalinwasserstoff begibt, entsprechend dem Formelbilde:



das hier auch die *Konfiguration* der Molekel zum Ausdruck bringen soll, muß durch Ausdehnung der Versuche auf die m- und p-Chlorverbindung entschieden werden.

Unter den einfachen Derivaten des  $\alpha$ -Naphthylphenylketons wäre noch die  $\alpha(1)$ -Naphthylphenylketon-2'-carbonsäure ( $\alpha$ -Naphthoyl-o-benzoesäure) zu erwähnen. Wird dieselbe mit 3 Tln. Aluminiumchlorid 2 Stunden auf  $130^\circ$  erhitzt, so entsteht, wie nach ihrem Verhalten gegen andere Kondensationsmittel zu erwarten war, nicht 1,9-Benzanthron-5-carbonsäure, sondern 1,2-Benzanthrachinon („Naphthanthrachinon“):

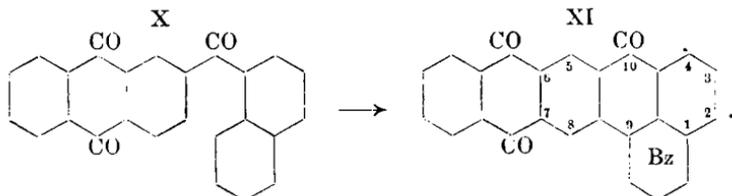


#### 4. Synthese des lin. Phthaloylbenzanthrons.

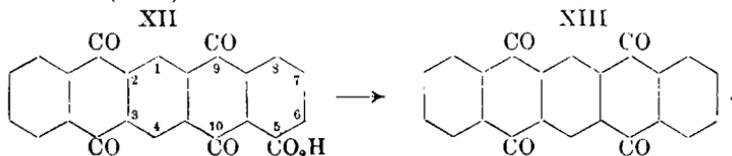
Um die neue Benzanthronsynthese auch an einem entfernteren Derivate zu prüfen, haben wir 2-Anthrachinonyl- $\alpha$ -naphthylketon, das wir aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und Naphthalin nach Friedel und Crafts neben der  $\beta$ -Naphthylverbindung erhielten, mit Aluminiumchlorid bei etwa  $140^\circ$  verbacken und auch hier die Brauchbarkeit der Methode bestätigt gefunden.

Die Kondensation erfolgt unter Beteiligung der

$\beta$ -Stellung des Anthrachinonkernes wie bei der Nitrierung des 2-Amino- bzw. 2-Nitraminoanthrachinons<sup>1)</sup>, also unter Bildung des 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthrons (XI):



Der Beweis dafür liegt in dem Verhalten der Verbindung bei der Oxydation. Durch Chromsäure wird sie abgebaut zu einer 2,3-Phthaloylanthrachinon-5-carbonsäure (XII), die, der Sublimation unterworfen, unter Kohlendioxidverlust übergeht in das von Philippi<sup>2)</sup> aus Pyromellithsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid dargestellte lin. oder 2,3-Phthaloylanthrachinon (XIII):



Während 2-Anthrachinonyl- $\alpha$ -naphthylketon (X) nur schwache Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt, ist 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron (XI) ein ausgesprochener Küpenfarbstoff, der aus grüner Küpe kräftige Färbungen erzeugt. Schmelzendes alkoholisches Kali verwandelt es in ein schwarzblaues hochmolekulares Farbprodukt, wahrscheinlich 6,7,6',7'-Diphthaloylviolanthron, worüber in einer späteren Mitteilung berichtet werden wird.

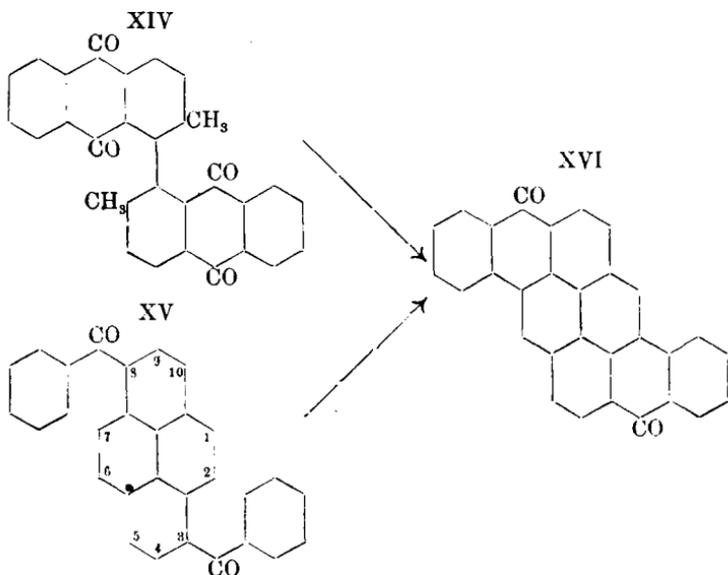
### 5. Ausbau des Pyrens zum Pyranthron.

Die neue Methode hat uns in den Stand gesetzt der chemischen Verwandtschaft des seinerzeit von

<sup>1)</sup> Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4431 (195).

<sup>2)</sup> Monatsh. **32**, 631 (1911).

dem einen von uns aus 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthraquinonyl (XIV) synthetisierten *Pyranthrons*<sup>1)</sup> (XVI) mit *Pyren* einen direkten experimentellen Ausdruck zu verleihen. Durch Benzoylieren von Pyren erhält man nämlich — was wir als besonders günstige Fügung begrüßen mußten — neben Mono- und Tribenzoylpyren ein *Dibenzoylpyren* (XV), das beim Verbacken mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in *Pyranthron* übergeht:



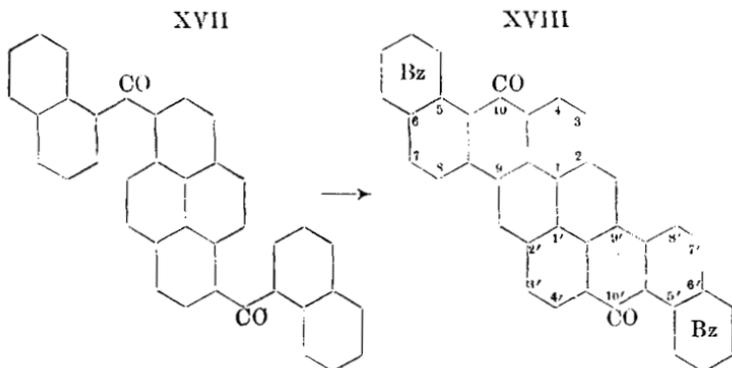
Diese Synthese ist zugleich ein Beweis für den Eintritt der Benzoyle in die Stellungen 3 und 8 des Pyrens.

Auf die angegebene Weise müssen sich zahlreiche Farbstoffe der Pyranthronreihe gewinnen lassen. So haben wir zunächst ein auf anderem Wege vergeblich angestrebtes Ziel<sup>2)</sup> erreicht, nämlich die Synthese von *Dibenzopyranthronen*, indem wir 3,8-Di- $\alpha$ - und 3,8-Di- $\beta$ -naphthoylpyren mit Aluminiumchlorid zusammenbuden.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 346 (1910).

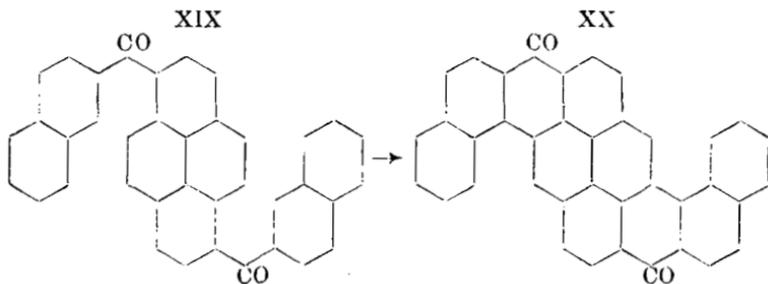
<sup>2)</sup> Siehe Scholl und Tritsch, Monatsh. **32**, 997 (1911). Scholl und Neuburger, ebenda **33**, 507 (1912).

3,8-Di- $\alpha$ -naphthoylpyren reagiert dabei nach folgendem Schema:



unter Bildung von 5,6,5',6'-Dibenzpyranthron<sup>1)</sup> (XVIII).

Für 3,8-Di- $\beta$ -naphthoylpyren sind zwei Reaktionsmöglichkeiten vorhanden, indem die Kondensation entweder in die ortho- $\alpha$ - oder in die ortho- $\beta$ -Stellungen der Naphthalinkerne erfolgen kann. Da im allgemeinen eine Neigung zur Entstehung angularer Anthrachinonderivate besteht, erfolgt die Kondensation wahrscheinlich in die ortho- $\alpha$ -Stellungen, entsprechend folgendem Schema:



unter Bildung von 7,8,7',8'-Dibenzpyranthron.

Diese Farbstoffe erzeugen aus blauer Küpe bedeutend rötere Färbungen als Pyranthron, die  $\beta$ -Naphthoylderivate wieder röttere als die  $\alpha$ -Naphthoylderivate. Ihre Darstellung auf diesem Wege ist aber ohne tech-

<sup>1)</sup> Betr. Bezifferung siehe Scholl, sowie Scholl und Eberle a. a. O.

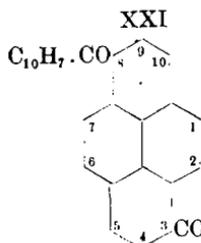
nische Bedeutung, denn die einzige ergiebige, seinerzeit von G. Goldschmiedt entdeckte Quelle für Pyren, das bei der Quecksilbergewinnung in *Idria* auftretende Stupp-fett, ist seit dem Aufgeben des alten Muffelofenbetriebes im Jahre 1882 versiegt.<sup>1)</sup>

#### 6. Isomere Diacylderivate des Pyrens und Konstitution des Pyrenchinons.

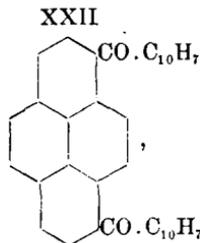
Bei der Einwirkung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthoylchlorid auf Pyren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen je zwei isomere *Dinaphthoylpyrene* und vermutlich in Übereinstimmung damit bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auch zwei isomere Dibenzoylpyrene. Nur wird in letzterem Falle das zweite, vielleicht leichter lösliche, aber nicht von uns gefaßte sofort weiter benzoyliert zu dem leicht isolierbaren Tribenzoylpyren.

Was die Konstitution der zwei isomeren Paare Dinaphthoylpyrene anbelangt, so ist bei den höher schmelzenden und zugleich schwerer löslichen, da sie, mit Aluminiumchlorid verbacken, leicht in Pyranthronfarbstoffe übergehen, der Ort der Substitution einwandfrei bestimmt. Es können nur 3,8-Derivate sein. Die zwei Säurereste haben also hier dem zentralen (beim oxydativen Abbau des Pyrens zur Naphthalintetracarbonsäure erhalten bleibenden) Naphthalinkern des Pyrens benachbarte Kohlenstoffatome aufgesucht. Da solche Kohlenstoffatome im ganzen vier vorhanden sind, aber der Eingriff zweier Acyle in denselben Benzolkern, also unter Bildung von 3,5-Derivaten des Pyrens, nach allen diesbezüglichen Erfahrungen weniger leicht erfolgen wird, als in die zwei getrennten Kerne, so dürften das niedrig schmelzende Di- $\alpha$ - und Di- $\beta$ -naphthoylpyren 3,10-Derivate sein:

<sup>1)</sup> Vgl. Bamberger, Philip, diese Annalen 240, 160 (1887). Der „Stupp“ und das daraus gewonnene Stupp-fett in *Idria* verdanken ihren hohen Gehalt an Pyren vielleicht einer katalytischen Wirkung des Quecksilberdampfes bei der Destillation der Erze.

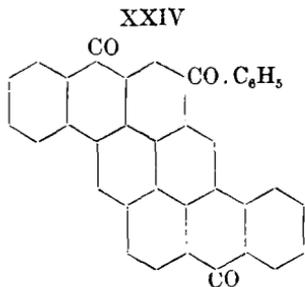
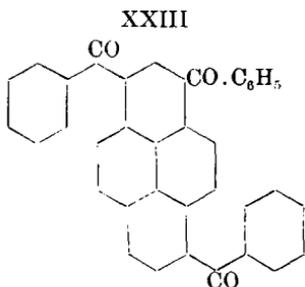


höher schmelzende Dinaphthoylpyrene; geben Pyranthronfarbstoffe.



tiefer schmelzende Dinaphthoylpyrene; geben in reiner Form wahrscheinlich keine Pyranthronfarbstoffe <sup>1)</sup>.

Das Tribenzoylderivat ist, wie aus denselben Überlegungen zu schließen, vermutlich 3,5,8-Tribenzoylpyren. Es wurde, mit Aluminiumchlorid bei 155—160° verbacken, zu einem von Pyranthron sehr wenig verschiedenen Farbstoffe kondensiert, einem Monobenzoylpyranthron, dem, die Annahme über die Konstitution des Tribenzoylpyrens als richtig vorausgesetzt, nur die Formel eines 3-Benzoylpyranthrons zukommen kann:



<sup>1)</sup> Die tiefer schmelzenden, hier als 3,10-Derivate angesprochenen Dinaphthoylpyrene haben uns zwar beim Verbacken mit Aluminiumchlorid gleichfalls Pyranthronfarbstoffe ergeben, aber in so geringer Menge, daß der Befund auf nicht vollkommen entfernbare Verunreinigungen durch die höher schmelzenden Isomeren zurückgeführt werden muß. Diese Annahme wird durch unsere unten mitgeteilten Beobachtungen bei den Thenoylpyrenen gestützt. Wir erhielten zwei isomere Di- $\alpha$ -thenoylpyrene in ganz reiner Form, deren eines, höher schmelzendes, mit Aluminiumchlorid verbacken, einen pyranthronartigen Farbstoff, das andere dagegen ein Farbstoffprodukt von ganz anderem Charakter ergab.

Diese Betrachtungen lassen eine Nutzanwendung zu auf die Frage nach der Konstitution des *Pyrenchinons*. Von den seinerzeit von Bamberger und Philip<sup>1)</sup> für das von Graebe aufgefundene Pyrenchinon aufgestellten Formeln kommt heute nur noch die von G. Goldschmiedt<sup>2)</sup> und Langstein<sup>3)</sup> befürwortete eines *3,10-Diketopyrens* in Frage. Nach den vorangehenden Betrachtungen über die Isomeren Diacylpyrene kann aber auch diese nicht mehr als der allein mögliche Ausdruck der Tatsachen betrachtet werden. Bei Verbindungen mit kondensierten Kernen, wie z. B. Phenanthren und Anthracen, die leicht zu ihren Chinonen oxydierbar sind, setzt im allgemeinen die Friedel-Craftssche Reaktion mit Säurechloriden oder Säureanhydriden an denselben Stellen ein wie die Oxydation. Phenanthren liefert 9,10-Dibenzoylphenanthren<sup>4)</sup>, Anthracen mit Benzoylchlorid anscheinend vorwiegend meso-Benzoylanthracen<sup>5)</sup>, mit Phthalsäureanhydrid meso-Anthroylbenzoesäure<sup>6)</sup>, aus Naphthalin entstehen weit überwiegend  $\alpha$ -Naphthalinderivate. Man darf daher von vornherein annehmen, daß auch beim Pyren Oxydation und Friedel-Craftssche Reaktion an denselben Stellen angreifen. Der Bamberger-Goldschmiedtschen Auffassung des Pyrenchinons als eines *3,10-Diketopyrens* ist also die eines *3,8-Diketopyrens* als gleichwertig an die Seite zu stellen. Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln haben wir durch oxydativen Abbau des 3,8-Dibenzoylpyrens mit Chromsäure herbeizuführen versucht. Wir erhielten ein Oxydationsprodukt, das zunächst äußerlich, in der

<sup>1)</sup> Diese *Annalen* **240**, 158 (1887).

<sup>2)</sup> Diese *Annalen* **351**, 230 (1907).

<sup>3)</sup> *Monatsh.* **31**, 861 (1910).

<sup>4)</sup> Willgerodt, Albert, *Journ. pr. Chem.* [2] **84**, 383 (1911).

<sup>5)</sup> Lippmann und Mitarbeiter, *Ber. d. d. chem. Ges.* **32**, 2249 (1899); **33**, 3086 (1900); **34**, 2766 (1901). Perrier, ebenda **33**, 816 (1900).

<sup>6)</sup> Heller, *Ber. d. d. chem. Ges.* **45**, 669 (1912).

Farbe, mit einem uns von Hrn. G. Goldschmiedt gütigst zur Verfügung gestellten, nicht gereinigten Pyrenchinon vollkommen übereinstimmte. Es bestand aber noch zum größten Teile aus unverändertem Dibenzoylpyren, und wir konnten es bei der geringen Menge verfügbarer Substanz davon nicht befreien. Aber es zeigte die bekannte charakteristische Farbenreaktion des Pyrenchinons mit alkoholischer Natronlauge in genau derselben Weise wie das Vergleichspräparat. Wir halten es daher für höchst wahrscheinlich, daß das bei der Oxydation des Pyrens entstehende Pyrenchinon ein 3,8-Derivat ist wie das Dibenzoylpyren.

### 7. Konstitution und Synthese des Violanthrons.

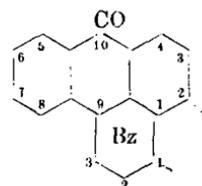
O. Bally hat die merkwürdige und wichtige Entdeckung gemacht, daß Benzanthron beim Verschmelzen mit reinen oder alkoholischen Ätzalkalien in einen Küpenfarbstoff von bis dahin unbekannter Art verwandelt wird<sup>1)</sup>, den er wegen der (blaustichig) violetten Färbungen und der an Indanthron erinnernden Eigenschaften *Violanthron*<sup>2)</sup> nannte, ein Name, den wir unter Hinweis auf die Ketonnatur des Körpers durch „*Violanthron*“ ersetzen. Benzanthron verliert bei dieser Umwandlung 2 Atome Wasserstoff<sup>3)</sup>, so daß der Vorgang vergleichbar wird

<sup>1)</sup> B. A. S.-F., D. R.-P. 185221; Ber. d. d. chem. Ges. 38, 195 (1905). Benzanthronderivate, mit Ausnahme der hydroxylierten, nitrierten und teilweise auch der amidierten Benzanthrone reagieren in gleicher Weise (D. R.-P. 188193), desgleichen „Benznaphthanthrone“ (D. R.-P. 185223) und „Benzanthronchinoline“ (D. R.-P. 172609). Von den Aminobenzanthronen gibt das der Anmeldung Höchst F. 23880 (Buntrocks Zeitschr. für Farbenindustrie, VII, 150 [1908]), dem die Konstitution eines 2-Amino-1,9-benzanthrons zukommt, in der Kalischmelze unter Ammoniakverlust in der Hauptsache Violanthron (O. Bally, Privatmitteilung). Zusammenstellung der Patentliteratur bei R. Bohn, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1002 (1910) und Staebble, Chem. Ztg. 1910, S. 775.

<sup>2)</sup> „Indanthrendunkelblau BO“ des Handels.

<sup>3)</sup> Auch hier wird, wie z. B. in der Indanthronschmelze des  $\beta$ -Aminoanthrachinons [B. A. S.-F., D. R.-P. 129845 (R. Bohn);

mit der Entstehung von Indanthren aus 2- oder 1-Aminoanthrachinon<sup>1)</sup>, wo allerdings eines der beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe entstammt. Es war offenbar diese Analogie, welche Bally veranlaßte, auch die Konstitution der neuen Verbindung in ähnlicher Weise aus dem Ausgangsstoffe abzuleiten, wie das bei der Feststellung der Konstitution des Indanthrens geschehen ist, durch die Annahme, daß wie dort, so auch hier, aus je 3 Atomen zweier Molekeln ein neuer, zwischen die beiden Molekülreste tretender Sechsring gebildet wird. Beim Benzanthron



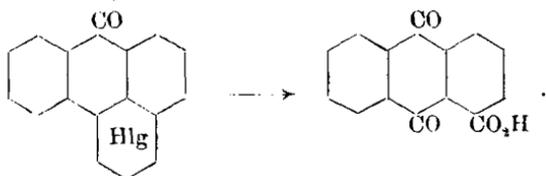
kommen für eine solche Verknüpfung nur die beiden Kohlenstoffatome 2 und Bz-1 in Frage. Aber die Verknüpfung zweier Molekülreste an diesen Stellen kann zu zwei verschiedenen Gebilden führen, je nachdem die Reste symmetrisch — 2,2' und Bz 1,Bz 1' — oder unsymmetrisch — 2,Bz 1' und 2',Bz 1 zusammentreten, so daß die Formel des Violanthrons auf diesem Wege nicht eindeutig bestimmbar ist.

Bally machte nun die weitere Entdeckung, die für die Konstitutionsfrage von entscheidender Bedeutung geworden ist, daß die Kondensation bei den durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Benzanthron erhältlichen Halogenbenzanthronen einen anderen als den vorhin angegebenen Verlauf nimmt. Hier wird Halogenwasserstoff abgespalten, und es entsteht ein halogenfreier,

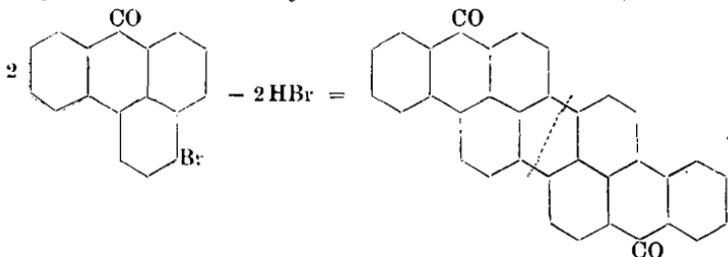
Scholl, Berblinger, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3427 (1903); Scholl, Eberle, Monatsh. 32, 1037 (1911)] ein Teil des Wasserstoffes zunächst in Reduktionsvorgängen verbraucht und erst bei Aufarbeitung der Schmelze durch den Luftsauerstoff entfernt.

<sup>1)</sup> B. A. S.-F., D. R.-P. 186636 (M. H. Isler).

mit Violanthron isomerer Farbstoff, *Isoviolanthron*<sup>1)</sup>, der trotz mancher charakteristischer Farbenunterschiede von Violanthron — er erzeugt z. B. mehr *rotstichig* violette Färbungen — seine nahe Verwandtschaft mit demselben unschwer erkennen läßt. In den genannten Halogenbenzanthronen steht das Halogen in dem dem Anthrachinon angegliederten Benzolkerne, denn sie liefern nach Bally (Privatmitteilung) bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig *Anthrachinon-1-carbonsäure* wie Benzanthron selbst.<sup>2)</sup>



Aus Bildungsweise und empirischer Zusammensetzung des *Isoviolanthrons* hat nun zuerst Bally den naheliegenden Schluß gezogen, daß das Halogen in die Stellung Bz-1 eingetreten und die unter Abspaltung von Halogenwasserstoff verlaufende Kondensation zum Farbstoff unter Beanspruchung derselben Kohlenstoffatome erfolgt sei wie bei der Entstehung des Violanthrons. Die Farbstoffbildung kann in diesem Falle nur eindeutig nach folgendem Schema *unsymmetrisch* verlaufen sein<sup>3)</sup>:

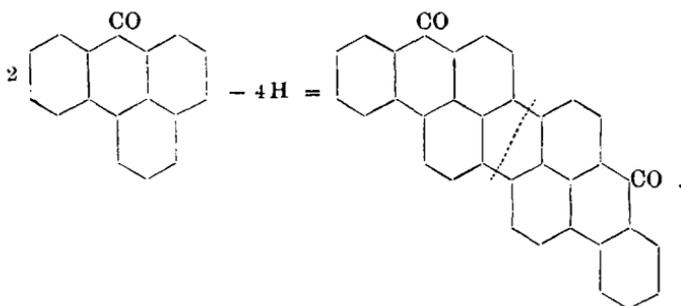


<sup>1)</sup> B. A. S.-F., D. R.-P. 194252, „Indanthrenviolett R extra“ des Handels.

<sup>2)</sup> Liebermann, Roka, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1425 (1908). Bally, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1666 (1911).

<sup>3)</sup> Vgl. auch Grandmougin, Tabellarische Übersicht der wichtigsten Küpenfarbstoffe nach dem Stande des Jahres 1910,

Für die Entstehungsweise des *Violanthrons* aus Benzanthron bleibt somit von den oben erörterten zwei Möglichkeiten nur die der *symmetrischen* Aneinanderlagerung der Benzanthronreste übrig, nach dem Schema<sup>1)</sup>:



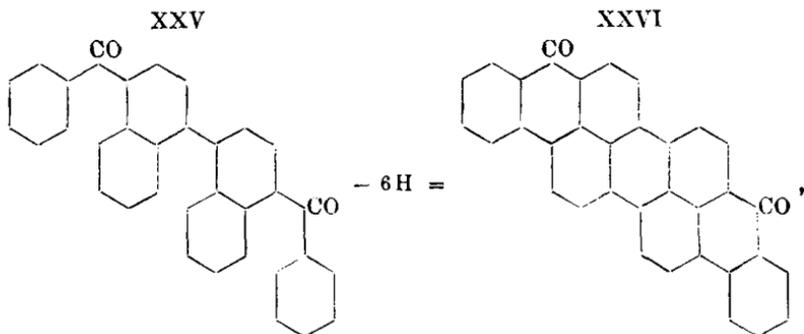
So einleuchtend auch diese Annahme Ballys über die Konstitution des *Violanthrons* erscheint, so bedurfte sie dennoch zur völligen Sicherstellung der Bestätigung durch eine einwandfreie Synthese. Der Farbstoff wäre nach dieser Annahme ein Derivat des von Weitzenböck und uns dargestellten Kohlenwasserstoffs Perylen (Formel I). Wir haben daher zunächst versucht, diesen zum Ausgangspunkte der Synthese zu machen. Ein von uns seinerzeit dargestelltes *Dibenzoylperylene*<sup>2)</sup> hat sich aber durch Backen mit Aluminiumchlorid nicht in *Violanthron* verwandeln lassen, offenbar weil die Benzoyle nicht die für eine solche Synthese erforderlichen Stellen inne hatten. Dagegen ist es uns gelungen, das *4,4'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthyl* mit Aluminiumchlorid bei 95—100° zu *Violanthron* zu verbacken:

---

Sonderabdruck aus dem Elsässischen Textilblatt, Gebweiler 1911, S. 7 und P. Friedländer in R. Meyers Jahrbuch der Chemie, Bd. 19, S. 508.

<sup>1)</sup> Vgl. auch R. Rohn, Ch. Z. 32, 809 (1908).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2208 (1910).

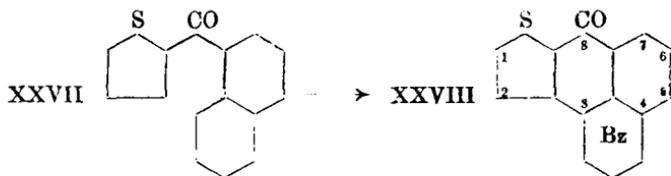


wobei das Aluminiumchlorid zugleich mit den Benzanthronbindungen auch die Perylenbindung zuwege bringt. Durch diese Synthese ist das Violanthronproblem als gelöst zu betrachten.

### 8. Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs und Verknüpfung aromatischer Kerne bei heterocyclischen Verbindungen.

Wir haben Versuche in dieser Richtung mit Erfolg einstweilen nur bei Thiophenderivaten ausgeführt. *α-Furyl-1-naphthylketon* wird zwar beim Verbacken mit Aluminiumchlorid in Kondensationsprodukte verwandelt, es ist uns aber nicht gelungen, einheitliche Verbindungen da herauszuholen. Der Grund dürfte in einer zu geringen Widerstandsfähigkeit des Furanringes gegen Aluminiumchlorid zu suchen sein. Auch bei den *Thiophenderivaten* spielt, wie wir vermuten, ein solcher Umstand seine Rolle und ist die Ursache der geringen Ausbeuten an reinen Kondensationsprodukten.

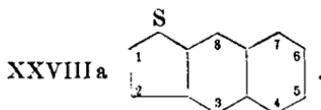
Die erste von uns auf diesem Gebiete ausgeführte Synthese ist die Umwandlung des *α-Thienyl-1-naphthylketons* in ein Thiophenanalogon des Benzanthrons,



und vollzieht sich beim Verbacken des Ketons mit Aluminiumchlorid bei 140—144°. Das von uns als *3,4-Benzthiophanthron*<sup>1)</sup> bezeichnete Kondensationsprodukt haben wir zwar in analysenreinem, aber infolge der großen Verluste nicht in schmelzpunkt reinem Zustande erhalten.

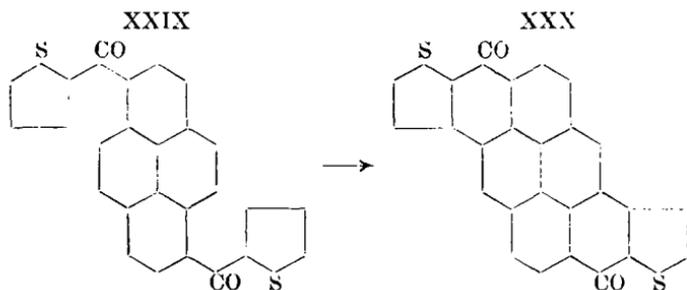
Aus  $\alpha$ -Thiophencarbonsäurechlorid und Pyren entstehen bei der Friedel-Craftsschen Reaktion in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen bei der Einwirkung der Naphthoesäurechloride zwei Isomere *Di- $\alpha$ -thenoylpyrene*, die beim Verbacken mit Aluminiumchlorid bei 150—158° zwei verschiedene Farbstoffe liefern, von denen nur der eine, aus dem höher schmelzenden Isomeren, näher untersucht und in seiner empirischen Zusammensetzung als dem *Pyranthron* analoge Verbindung erkannt worden ist.

<sup>1)</sup> Um die verwandtschaftlichen Beziehungen der Verbindungen dieser Gruppe zu den entsprechenden Anthracenkörpern auch in der Bezeichnung zum Ausdruck bringen zu können und zu umständliche Namen zu vermeiden, bezeichnen wir das bisher unbekannte Naphthothiophen der Formel XXVIIIa als *Thiophanthren* und wählen dafür die für  $\beta$ -Naphthofuran von Stoermer (diese Annalen 312, 237 [1900]) vorgeschlagene Bezifferung:

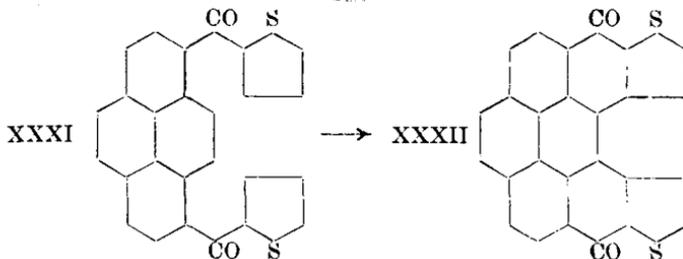


Bei diesem Vorschlage leitet uns der Gedanke an möglichst einfache Bezeichnungsweise. „*Naphthothiophene*“  $C_{12}H_8S$  sind theoretisch sechs Isomere möglich, nämlich zwei lineare und vier angulare. Ihre Unterscheidung würde schon bei einfachen Derivaten zu umständlichen Bezeichnungen führen, Alkohol- und Ketonfunktion würden nicht durch -ol und -on ausgedrückt werden können, da Namen wie Naphthothiophenol und Naphthothiophenon zu Mißverständnissen führen könnten; auch würden die vorhandenen nahen Beziehungen zum Anthracen keinen Ausdruck finden. Andererseits würde die einem Graebeschen Nomenklaturprinzipie entsprechende Bezeichnung „*Anthrathiophen*“, abgesehen davon, daß auch sie einen Teil der erwähnten Mängel aufweist, mit den von dem einen von uns aufgestellten Grundsätzen für die Nomenklatur kondensierter Kerne [Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1662 (1911)] nicht übereinstimmen.

Er verhält sich wie ein Küpenfarbstoff der Anthrachinonreihe. Und da er sowohl in der Farbe seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, als auch in der Farbe seiner Küpe und seiner Ausfärbung mit dem Pyranthron ganz oder sehr nahe übereinstimmt, ist nicht daran zu zweifeln, daß in dem höher schmelzenden Isomeren *3,8-Di- $\alpha$ -thenoylpyren* vorliegt, da nur dieses in einen Farbstoff von pyranthronartiger Struktur, ein von uns als *Pyrthiophanthron* bezeichnetes Thiophenanalogen des Pyranthrons übergehen kann:



Das tiefer schmelzende Isomere, welches, mit Aluminiumchlorid verbacken, ein vom Pyranthron ganz verschiedenes Farbprodukt liefert, betrachten wir auf Grund der in dem Kapitel über die isomeren Diacylderivate des Pyrens angeführten Beweisgründe als *3,10-Di- $\alpha$ -thenoylpyren*. Seine nicht näher studierte Kondensation verläuft vermutlich nach dem Schema:



### 9. Anwendungsbereich der neuen Methode.

Daß die Methode zur Verknüpfung aromatischer Kerne durch Entfernung aromatisch gebundenen Wasser-

stoffs mittelst Aluminiumchlorids je eine so ausgedehnte Verwendung erlangen werde wie etwa die Methode von Friedel und Crafts, ist nicht zu erwarten, schon deshalb nicht, weil bei dieser der lockernden Wirkung des Aluminiumchlorids auf den aromatisch gebundenen Wasserstoff die Affinität von aliphatisch gebundenem Halogen und anderer Elemente zu Wasserstoff zu Hilfe kommt. Die Reaktionstemperatur wird also bei der neuen Methode durchweg höher liegen als bei der Methode von Friedel und Crafts und vielfach in ein Temperaturgebiet hineinragen, in dem sich die umlagernde und „zersplitternde“ Wirkung des Aluminiumchlorids geltend macht.

Ein weiterer Nachteil gegenüber den Friedel-Craftsschen Synthesen ist, daß, während bei diesen der losgelöste Wasserstoff in der Regel durch gleichzeitig losgelöstes Halogen oder durch andere Säurereste, z. B. den der Phthalsäure bei der Bildung von Benzoylbenzoesäure, aufgenommen wird, er in unserem Falle vielfach einen Teil der Kondensationsprodukte reduziert, was zu Hydroverbindungen führt, aus denen er nicht immer auf so einfachem Wege wie in den besprochenen Fällen wieder entfernbar sein dürfte. Diese Nebenwirkung des Wasserstoffs erinnert an ähnliche Vorgänge bei *pyrogenen* Synthesen —  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin geht pyrogen über in Dihydrobenzanthren<sup>1)</sup> („Isochrysofluoren“) —; als deren katalytisch beschleunigter Ausdruck die neue Methode also auch in diesem Punkte zu betrachten ist.

Die reduzierende Wirkung des losgelösten Wasserstoffs wird natürlich durch die entgegengesetzte *lockernde* Wirkung des Aluminiumchlorids zum Teil aufgehoben. Sie wird an dem verhältnismäßig schwer reduzierbaren Benzolkern überhaupt nicht, am Naphthalinkern kaum, wahrscheinlich aber unter Umständen schon an den Kernen des Phenanthrens und Anthracens in Erscheinung

---

<sup>1)</sup> Scholl, Seer, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1671 (1911).

treten<sup>1)</sup>; für Phenanthren liegen, worüber der eine von uns mit Hrn. Gustav Schwarzer später berichten wird, schon diesbezügliche Beobachtungen vor. Als Regel wird sie, wie die Beobachtungen der vorhergehenden Kapitel an aromatischen Ketonen zeigen, bei Derivaten aromatischer Kerne mit leicht reduzierbaren Doppelbindungen zu beobachten sein, die stets zum Teil in Form ihrer Hydroderivate auftreten werden.

Diese Betrachtungen möchten zunächst zu der Annahme führen, daß die aromatischen *Kohlenwasserstoffe* ein besonders geeignetes Versuchsfeld für die neue Methode bilden werden. Manche dieser Kohlenwasserstoffe werden überdies schon bei Temperaturen unterhalb 100° kondensiert, was offenbar auch der Grund ist, warum sie, z. B. Phenanthren und Anthracen, mitunter auch schon Naphthalin, für Friedel-Craftssche Reaktionen wenig geeignet erscheinen.<sup>2)</sup> Aber die Aufgabe nimmt eine verwickelte Gestaltung dadurch an, daß die primären Reaktionsprodukte dieser Kohlenwasserstoffe leicht weiter kondensiert werden, so daß sich, wie bekanntlich auch bei pyrogenen Reaktionen<sup>3)</sup>, oft mehrere Reaktionsphasen hintereinander schieben. Wir haben schon gesehen, daß Naphthalin beim Verbacken mit Aluminiumchlorid unter 100° in 2,2'-Binaphthyl, bei 140° auch in 1,1'-Binaphthyl, zugleich aber durch weitergehende Kondensation in Perylen (Formel I) verwandelt wird, und es kann hinzugefügt werden, daß nach Annie Homer<sup>4)</sup> bei 100° neben 2,2'-Binaphthyl auch ein Tetranaphthyl entsteht. Nach

<sup>1)</sup> Vgl. damit die Bemerkungen über die reduzierenden Wirkungen der Alkalischemelze in Lassar-Cohn, *Arbeitsmethoden f. org. chem. Lab.*, spez. Teil, S. 81 (4. Aufl. 1907).

<sup>2)</sup> Vgl. Elbs, *Die synthetische Darstellungsmethode der Kohlenstoffverbindungen*, Band II, S. 129 (1891).

<sup>3)</sup> Benzol z. B. wird pyrogen in Diphenyl, p-Diphenylbenzol, m-Diphenylbenzol, Triphenylen [Schmidt, Schultz, diese *Annalen* 203, 135 (1880). Mannich, *Ber. d. d. chem. Ges.* 40, 163 (1907)] und Benzerythren verwandelt.

<sup>4)</sup> *Journ. chem. Soc.* 91, 1103 (1907); 93, 1319 (1908).

unveröffentlichten Versuchen, die der eine von uns mit Hrn. Dr. Julius Potschiwauscheg ausgeführt hat, wird das nach Friedel und Crafts aus Benzol und Aluminiumchlorid bei 180—200° entstehende Biphenyl bei anderthalbstündigem Weiterverbacken mit Aluminiumchlorid bei 140° weiter kondensiert zu einem noch nicht näher untersuchten, mit dem Diphenylen von Dobbie, Fox und Hoffmeister-Gauge<sup>1)</sup> anscheinend nicht identischen Produkte, und dasselbe gilt für o,o'-Diphenylbiphenyl.

Die Verhältnisse liegen also hier ähnlich wie bei der Einwirkung von Alkylhaloiden auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Friedel-Craftsschen Synthesen. Wie dort die Reaktion über die primären Einwirkungsprodukte leicht hinausgeht, weil diese reaktionsfähiger sind als die nichtalkylierten Kohlenwasserstoffe, so werden hier die primären Kondensationsprodukte Biphenyl, Binaphthyl usw., weil sie arylsubstituierte, also reaktionsfähigere Kerne darstellen, leicht in höher kondensierte Verbindungen verwandelt.

Die Weiterführung dieses Vergleiches führt zu der Frage, ob die neue Methode den durch besonders glatten Verlauf ausgezeichneten Friedel-Craftsschen Synthesen aromatischer Ketone aus Benzolkohlenwasserstoffen und Säurechloriden Ähnliches an die Seite zu stellen habe, bei denen die Einführung weiterer Säurereste im allgemeinen nicht gelingt, da ihr Kernwasserstoff der lockernden Wirkung des Aluminiumchlorids widersteht. Die Antwort liegt in dem zum Teil im experimentellen Teile eingehender behandelten Tatsachenbestand der vorhergehenden Kapitel. Es sind die Synthesen von Benzanthron und seinen Derivaten, von Pyranthronfarbstoffen und den Thiophenanalogen derselben, von Violanthron, von *meso*-Naphthodianthron aus *meso*-Benzdianthron, die für eine spätere Mitteilung vorbehaltene Syn-

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 99, 683 (1911).

these von Phenanthrenchinon aus Benzil. allgemein gesagt, die unter Ringschluß verlaufenden Kondensationen aromatischer Ketone.

Da, wie erwähnt, Aluminiumchlorid den Kernwasserstoff aromatischer Ketone nur schwer zu lockern vermag, so ist hier die den Ringschluß ermöglichende Konstitution der in die Reaktion eingeführten Ketone eine Vorbedingung des Erfolges, da sie als reaktionsbeschleunigender Faktor wirkt.

Graebe<sup>1)</sup> hat aus seinen Versuchen über die Verknüpfung aromatischer Kerne auf pyrogenem Wege den Schluß gezogen, daß sich zwei Phenylgruppen, die schon durch andere Elemente oder Atomgruppen miteinander vereinigt sind, leichter unter Wasserstoffverlust miteinander verbinden, als wenn dies nicht der Fall ist. Vermutlich werde dies dadurch befördert, daß der freiwerdende Wasserstoff sofort entfernt werde, indem er einen Teil der ursprünglichen Substanz zerlegt. Diese Vermutung, welche 1874, dem Geburtsjahre der Stereochemie, also zu einer Zeit geäußert worden ist, da raumchemische Vorstellungen noch kein Heimatrecht bei den Chemikern besaßen, ist heute durch die Erklärung zu ersetzen oder zu ergänzen, daß die bevorzugte Stellung der von Graebe bezeichneten Fälle auf räumlichen Ursachen beruht, indem durch die Möglichkeit der Bildung von Fünf- und Sechsringen die Reaktionsgeschwindigkeit und zugleich die Beständigkeit der Reaktionsprodukte erhöht wird. Es besteht also auch hier eine Übereinstimmung zwischen den pyrogenen Synthesen und ihren durch Aluminiumchlorid beschleunigten Abbildern. Die Bildung von Fünfringen haben wir freilich, wenigstens soweit die Beteiligung von Ketoncarbonyl dabei in Frage kommt, nach unserer Methode bisher nicht beobachten können. Nach Versuchen, die Herr Heinr. Neumann im hiesigen Institute ausgeführt hat, gibt Benzophenon

---

<sup>1)</sup> Diese *Annalen* 174, 178 (1874).

bei fünfständigem Verbacken mit Aluminiumchlorid bis auf 180—220° kein Fluorenon; es wird zum Teil unverändert zurückgewonnen, bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein. Sie gelingt aber unseres Wissens auch auf pyrogenem Wege zwar bei Kohlenwasserstoffen, Oxyden, Sulfiden, Aminen (z. B. Fluoren, Biphenylenoxyd, Biphenylensulfid, Carbazol), *nicht dagegen bei Ketonen.*<sup>1)</sup>

Über das Verhalten der bekanntlich für Friedel-Craftssche Synthesen wenig geeigneten Phenole und aromatischen Amine beim Backen mit Aluminiumchlorid lassen sich noch keine endgültigen Angaben machen. Nach Versuchen von Hrn. Neumann bleibt *Diphenylamin* bei zweistündigem Verbacken bei 200° zum Teil unverändert, zum Teil wird es verkohlt, *Azobenzol* verhält sich bei 150° ebenso. *Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin* wird dagegen schon bei 100° kondensiert, aber ohne daß es gelungen wäre, ein Kondensationsprodukt in reiner Form zu fassen. *Benzalanilin*, das pyrogen in Phenantridin übergeht<sup>2)</sup>, wird nach Versuchen des Hrn. Gustav Schwarzer beim Verbacken mit Aluminiumchlorid schon unter 100° zersetzt und die Schmelze gibt mit Wasser Benzaldehyd und Anilin.

### 10. Wirkungsweise des Aluminiumchlorids.

Bei den Auf- und Abbaureaktionen des Aluminiumchlorids spielt die *Abspaltung von aromatisch, seltener aliphatisch*<sup>3)</sup> *gebundenem Wasserstoff in freier oder ge-*

<sup>1)</sup> Betr. Benzophenon vgl. Barbier und Roux, Bull. [2] 46, 270 (1886).

<sup>2)</sup> Pictet u. Ankersmit, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 3339 (1889).

<sup>3)</sup> Die Abspaltung oder Verschiebung *olefinisch* gebundenen Wasserstoffs spielt z. B. eine Rolle bei der Bildung von Schmierölen und Naphthenen aus Olefinen und Aluminiumchlorid. Vgl. Engler und Routala, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 388 (1910). Ein Beispiel für die Abspaltung von *aliphatisch* gebundenem Wasserstoff ist die Bildung von Phenylcyclopentan aus Phenylamylchlorid und Aluminiumchlorid [v. Braun und Deutsch, ebenda 45, 1271 (1912)].

*bundener Form*, bzw. die Verschiebung desselben eine wichtige Rolle. Bei den von uns betrachteten und neu mitgeteilten Synthesen wird aromatisch gebundener Wasserstoff für sich allein losgelöst oder unter Bildung von Reduktionsprodukten verschoben. Bei den Kondensationen vom Typus der Friedel-Crafts'schen Synthesen verbindet er sich mit anderen, in den reagierenden Stoffen vorhandenen oder dazu tretenden Elementen oder Gruppen, Halogen, Sauerstoff<sup>1)</sup> u. a. m.<sup>2)</sup> Bei den „zersplitternden“ Wirkungen des Aluminiumchlorids<sup>3)</sup> vertauscht er seinen Platz mit Kohlenwasserstoffresten.

Aus dieser Gleichartigkeit im Reaktionsverlaufe darf auf eine ursächlich gleichartige Wirkungsweise des Aluminiumchlorids geschlossen werden. Diese Wirkungsweise läßt sich etwa folgendermaßen kennzeichnen. Die Reaktionsfähigkeit der Stoffe bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid beruht auf einer gewissen, nicht näher bestimmbaren, vielfach „katalytischen“ Beanspruchung ihrer Affinitätskräfte durch das Aluminiumchlorid und dadurch bedingten Lockerung des aromatisch gebundenen Wasserstoffs, aliphatisch gebundenen Halogens usw. Diese Beanspruchung kann beim Auftreten ungesättigter Gruppen, z. B. bei Carbonylverbindungen so stark werden, daß es zur Bildung mehr oder weniger leicht

---

<sup>1)</sup> Z. B. *Benzoylbenzoesäure* aus Benzol, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid; *Tetramethylbenzidin* aus Dimethylanilin mit Aluminiumchlorid an der Luft [Giraud, Bull. [3] 1, 691 (1889)].

<sup>2)</sup> Hierher gehören z. B. die Kondensationen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Olefinen [Balsohn, Bull. [2] 31, 539 (1879)]; Friedel-Crafts, Ann. chim. phys. [6], 14, 433 (1888); Gattermann, Fritz und Beck, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1122 (1899) und Olefincarbonsäuren [Eijkmann, Chemisch Weekblad 5, 655 (1908)], wo das Aluminiumchlorid gleichfalls aromatisch gebundenen Wasserstoff beweglich macht.

<sup>3)</sup> Zusammenstellung in V. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chem. 1. Aufl. (1902) II 1, S. 97 u. 93; Heller, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 792 (1912).

dissozierbarer<sup>1)</sup> molekularer Verbindungen als Zwischenkörpern kommt, z. B.  $C_6H_5 \cdot COCl \cdot AlCl_3$ <sup>2)</sup>, wodurch unter geeigneten Arbeitsbedingungen die Reaktion in bezug auf das Aluminiumchlorid einen stöchiometrischen Verlauf nimmt.

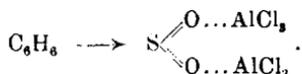
Ob die Reaktion *infolge* oder *trotz* der Bildung solcher Additionsverbindungen des Aluminiumchlorids mit der einen Komponente — Additionsverbindungen, in welchen die *direkte* Wirkungsfähigkeit des Aluminiumchlorids auf die andere Komponente naturgemäß abgeschwächt sein muß —, beschleunigt wird, ist nicht erwiesen. Angesichts z. B. der Tatsache, daß die Verbindung Schwefeldioxyd-Aluminiumchlorid  $SO_2 \cdot AlCl_3$  mit Benzol unter Bildung von Benzolsulfinsäure bei Gegenwart von *freiem* Aluminiumchlorid viel energischer reagiert als für sich allein<sup>3)</sup>, kann man die zweite Möglichkeit entgegen der herrschenden Auffassung nicht ohne weiteres von der Hand weisen. Man kann allerdings annehmen, daß durch das überschüssige Aluminiumchlorid die Affinitätskräfte vom Sauerstoff des Schwefeldioxyds weiter mit dem Erfolge beansprucht werden, daß am Schwefel Affinität verfügbar wird, in deren Wirkungsbereich das

<sup>1)</sup> Daher die erfahrungsgemäß innerhalb weiter Grenzen schwankende Menge des für die Durchführung Friedel-Crafts'scher Reaktionen notwendigen Aluminiumchlorids. Ob die behauptete scharfe Grenze zwischen rein katalytisch und stöchiometrisch verlaufenden Friedel-Crafts'schen Reaktionen [vgl. Schmidlin und Lang, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 902 (1912); Reddelien, diese Annalen, 388, 166 (1912)] zu Recht besteht, ist daher zweifelhaft. Wahrscheinlich wird sich bei planmäßiger Untersuchung eine ununterbrochene Reihe von Übergängen feststellen lassen.

<sup>2)</sup> Perrier, Compt. rend. 116, 1300 (1893); Thèses Fac. Sciences Paris (1896), 21; Ber. d. d. chem. Ges. 33, 815 (1900). Bezüglich der koordinativen Formulierung solcher Verbindungen vergleiche man A. Werner, diese Annalen 322, 296 (1902) und Pfeiffer, ebenda 376, 291 (1910).

<sup>3)</sup> Adrianowsky, Bull. [2] 31, 199, 495 (1879); Ber. d. d. chem. Ges. 12, 853 (1879).

Benzol eintritt, was durch die schematische Darstellung veranschaulicht würde<sup>1)</sup>:



Man kann aber ebensogut die Annahme machen, daß das überschüssige freie Aluminiumchlorid gleich dem gebundenen, aber naturgemäß in vielfach verstärktem Maße, der direkten Beanspruchung von Affinitätskräften des Benzols dient und dadurch den aromatisch gebundenen Wasserstoff beweglich macht.

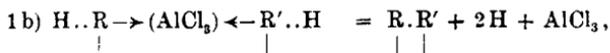
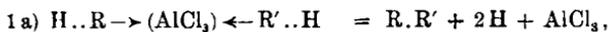
Auf den besonderen Fall der in dieser Arbeit behandelten Synthesen angewandt, führen diese Betrachtungen zu der Vorstellung, daß das Aluminiumchlorid die Affinität der unverbundenen Kerne in solchem Maße in Anspruch nimmt, daß, wie bei den Synthesen von Friedel-Crafts  $\text{H}-\text{Cl}$ , so hier  $\text{H}-\text{H}$  schon bei geringer Temperaturerhöhung abgegeben werden (soweit der Wasserstoff nicht in statu nascendi Reduktionszwecken dient), was gegebenenfalls durch die Neigung zum Ringschluß noch begünstigt wird. Auch hier werden sowohl rein katalytische als auch stöchiometrische Vorgänge und wahrscheinlich alle Arten von Übergängen<sup>2)</sup> vorkommen. Zu ersteren dürften die Kondensationen aromatischer Kohlenwasserstoffe gehören, z. B. des Benzols zu Diphenyl, zu den stöchiometrischen Vorgängen die Kondensationen aromatischer Ketone, z. B. des  $\alpha$ -Naphthylphenylketons zu Benzantron.

Durch das Auftreten von Wasserstoff in freier Form stellen die hier behandelten Synthesen die einfachen, durch das Auftreten von Wasserstoff in gebundener Form die Synthesen von Friedel-Crafts und andere Auf- und Abbaureaktionen des Aluminiumchlorids die

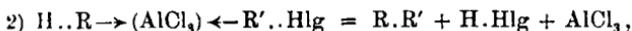
<sup>1)</sup> Vgl. hiermit etwa die Anschauungen von A. Pfeiffer, diese *Annalen* **383**, 92ff. (1911).

<sup>2)</sup> Vgl. Note 1, S. 139.

gemischten Vorgänge dar. Erstere können durch die Schemata 1a (Verknüpfung noch nicht verbundener Kerne) und 1b (erneute Verknüpfung verbundener Kerne unter Bildung neuer Ringe)



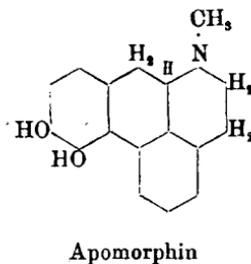
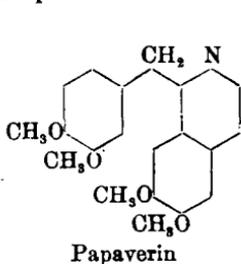
die Friedel-Craftsschen Synthesen durch das Schema



wiedergegeben werden, auf welches man auch diesen Synthesen vergleichbare Vorgänge zurückführen kann, worin R und R' die sich miteinander verbindenden Reste, H.. und Hlg.. die gelockerten Wasserstoff- und Halogenatome darstellen. Daß beide Arten von Synthesen auch in derselben Reaktionsmasse nebeneinander verlaufen können, zeigt die gleichzeitige Entstehung von 2,2'-Binaphthyl und Alkylnaphthalin bei der Einwirkung von Alkylhaloiden und Aluminiumchlorid auf Naphthalin.<sup>1)</sup>

### 11. Ausblicke.

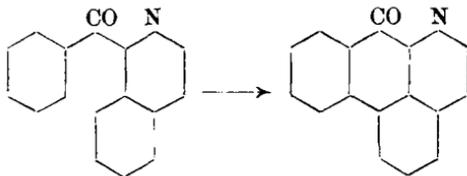
Unter den Konsequenzen der neuen Methode möchten wir die Aussicht erwähnen, die nahe chemische Verwandtschaft der Alkaloide der Papaveringruppe mit dem Apomorphin



experimentell nachzuweisen. Ein Versuch dieser Art

<sup>1)</sup> Roux, Ann. chim. phys. [6], 12, 289 (1888).

ist bekanntlich die von Pschorr bewerkstelligte Synthese des sogenannten Phenanthreno-N-methyl-tetrahydropapaverins. Wir beabsichtigen zunächst Versuche anzustellen, das  $\alpha$ -Benzoyl-iso-chinolin zum entsprechenden Phenanthrenderivate (Benzanthridon) zu kondensieren.



Die neue Methode eröffnet aber noch einen weiteren Ausblick, der Versuchen zum Aufbau hochkondensierter Kerne eine besondere Anziehungskraft verleiht. Ein wichtiges Problem der Chemie ist die Frage nach der Konstitution der Kohlenstoffmolekel. Aus der Bildung von Mellithsäure bei der Oxydation des amorphen Kohlenstoffs und bei der Weiteroxydation der aus Graphit entstehenden Graphitsäure einerseits, aus dem pyrogenen Übergange des Methans über Äthylen, Acetylen, Benzol, Naphthalin, Pyren u. a. in elementaren Kohlenstoff andererseits, wobei also bei steigender Temperatur die Zahl der Kohlenstoffatome in der Molekel der entstehenden Verbindungen stets zunimmt, hat man geschlossen, daß die Kohlenstoffmolekel ein sehr hoch kondensiertes Netz aromatischer Kerne enthält.<sup>1)</sup> Die erwähnte pyrogene Synthese des Kohlenstoffs ist in den höheren Phasen nicht mehr verfolgbar. Aus diesem Grunde ist jede neue Methode zu begrüßen, die uns wie die mitgeteilte in den Stand setzt, weiter in dieses dunkle Gebiet hineinzuschreiten.

<sup>1)</sup> Vgl. V. Meyer-Jacobson, *Lehrb. d. org. Chem.* 1903, II 2, S. 627.

## Experimenteller Teil.<sup>1)</sup>

### I. Synthese des Benzanthrons und einfacher Benzanthronderivate.

#### 1. 1,9-Benzanthron<sup>2)</sup> (Formel VI) aus $\alpha$ -Naphthylphenylketon.

$\alpha$ -Naphthylphenylketon erhält man frei von dem  $\beta$ -Isomeren entweder nach Acree<sup>3)</sup> aus  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid und Benzoylchlorid oder einfacher nach der neuen Vorschrift von Caille<sup>4)</sup> nach der Methode von Friedel und Crafts.

Zur Darstellung von Benzanthron erhitzt man eine fein gepulverte innige Mischung von einem Teil  $\alpha$ -Naphthylphenylketon und 5 Tln. wasserfreiem Aluminiumchlorid unter Chlorcalciumverschluss im Laufe einer halben Stunde von 60 auf 115°, einer Stunde von 115—130° und im Laufe einer weiteren Stunde von 130 auf 150°. Man zersetzt den Kuchen mit verdünnter Salzsäure, filtriert und wäscht mit Alkohol und Äther nach, wobei unverändertes  $\alpha$ -Naphthylphenylketon und ein rotes Nebenprodukt in Lösung gehen. Der Rückstand besteht aus ziemlich reinem Benzanthron in einer Ausbeute von 76 Proz. der Theorie. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zuhilfenahme von Tierkohle

---

<sup>1)</sup> Herr Dr. R. Weitzenböck hat uns bei einem Teil der Versuche vortrefflich unterstützt. Wir sprechen ihm dafür unseren besten Dank aus.

Von den angeführten Elementaranalysen wurden einige nach der neuen eleganten mikrochemischen Methode von F. Pregl [Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden 5, 1307 (1911)] mit wenigen Milligrammen Substanz ausgeführt.

<sup>2)</sup> Über Nomenklatur dieser und anderer hochgegliederter Anthracenderivate siehe Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1662 (1911) und Scholl und Eberle, Monatsh. 32, 1048 (1911).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 37, 628 (1904).

<sup>4)</sup> Compt. rend. 153, 393 (1911); vgl. auch Montagne, R. 26, 280 (1907), woselbst Zusammenstellung der Literatur. Perrier u. Caille, Compt. rend. 146, 769 (1908). Caille, Bull. [4] 3, 916 (1908).

erhält man es in hellbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 167—168° (unkorr.).

0,1019 g gaben 0,3311 CO<sub>2</sub> und 0,0412 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O	Gef.
C	88,70	88,62
H	4,35	4,52

Nimmt man den Backprozeß im Kohlendioxydstrome in einem geschlossenen Gefäße vor, und verbindet dieses mit einem Azotometer, so beobachtet man, am stärksten zwischen 140—145°, die Entbindung von Wasserstoff, bei Verwendung von 1 g  $\alpha$ -Naphthylphenylketon etwa 6 ccm, das sind nur wenig über 6 Proz. der austretenden Menge. Der größere Teil wird also durch Reduktionsvorgänge verbraucht, in erster Linie wohl zur Bildung des luftempfindlichen Dihydrobenzanthrons.<sup>1)</sup>

Statt reinen  $\alpha$ -Naphthylphenylketons kann man auch ein mit  $\beta$ -Naphthylphenylketon vermengtes Rohprodukt verwenden. Die relative Ausbeute an Benzanthron wird dadurch nur um wenig geringer. Auch kann man das Aluminiumchlorid durch wasserfreies Eisenchlorid ersetzen, darf aber mit der Temperatur dann nicht über 120° gehen. Das Reaktionsprodukt ist in diesem Falle eine braune harzige Masse, aus der das Benzanthron schwer herauszuholen ist, die aber, mit alkoholischem Kali verschmolzen, Violanthron gibt, eine für den Nachweis von Benzanthron charakteristische Reaktion.<sup>2)</sup>

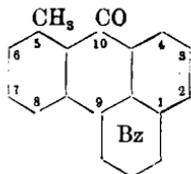
Obwohl das neue Verfahren auch zur Darstellung größerer Mengen Benzanthron recht wohl geeignet ist, steht es doch an praktischem Wert hinter dem bisherigen Verfahren<sup>3)</sup> aus Anthranol, Glycerin und Schwefelsäure zurück.

<sup>1)</sup> Bally und Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1666 (1911).

<sup>2)</sup> Bally Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 194 (1905); vgl. R. Bohn, Chemiker Zeitung **32**, 809 (1908) und 7. Kapitel des theoret. Teiles unserer Mitteilung.

<sup>3)</sup> Bally und Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1659 (1911).

2. 5-Methyl-1,9-benzanthron  
aus 1-Naphthyl-o-tolyketon,



Bearbeitet mit *Otto von Seybel*.

Das bisher unbekannte

*α-Naphthyl-o-tolyketon*

gewinnt man nach der schon angeführten Vorschrift von Caille zur Darstellung reiner *α*-Naphthalinketone aus Naphthalin und o-Toluylsäurechlorid in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid. Durch Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure und Abtreiben von Schwefelkohlenstoff und Naphthalin mit Wasserdampf erhält man das Keton als in der Kälte erstarrendes Öl, befreit es durch Äther und Natronlauge von o-Toluylsäure und krystallisiert es aus Alkohol. Man kann es auch unter Atmosphärendruck destillieren und den bei 365—375° übergehenden Teil aus Alkohol umkrystallisieren.

0,1060 g gaben 0,8423 CO<sub>2</sub> und 0,0548 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O (246, 11)	Gef.
C	87,76	87,99
H	5,73	5,79

Das Keton bildet farblose Krystalle, ist in der Kälte sehr schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Äther und schmilzt bei 64°.

Die Umwandlung des Ketons in

*5-Methyl-1,9-benzanthron*

erfolgt beim Erhitzen mit 5 Tln. Aluminiumchlorid während einer halben Stunde auf 120° und einer weiteren Stunde auf 130°. Die dunkelrote Schmelze wurde mit Eiswasser zersetzt, der feste Rückstand mit kaltem Alkohol ausgezogen und aus Eisessig umkrystallisiert.

0,0976 g gaben 0,3165 CO<sub>2</sub> und 0,0450 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> O (244, 1)	Gef.
C	88,49	88,44
H	4,96	5,16

Die Verbindung krystallisiert in gelben Nadeln und schmilzt bei 167—168°. Sie ist fast unlöslich in Alkohol und Äther, leichter in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit kirschroter Farbe. Nach dem Verfahren von O. Bally<sup>1)</sup> mit alkoholischem Kali bei 180—200° verschmolzen, gibt sie einen violantronartigen Farbstoff, offenbar *5,5'-Dimethylviolantron*<sup>2)</sup>, der aus alkalischer Hydrosulfitküpe auf ungebeizter Baumwolle violette Färbungen erzeugt, die an der Luft in rotstichiges Blau übergehen.

### 3. 6-Methyl-1,9-benzanthron (Formel VII) aus $\alpha$ -Naphthyl-m-tolyketon.

Zur Darstellung des bisher unbekanntes

#### *$\alpha$ -Naphthyl-m-tolyketons*

verfährt man in der für  $\alpha$ -Naphthyl-o-tolyketon angegebenen Weise. Die Aluminiumchlorid-Doppelverbindung bleibt im Schwefelkohlenstoff gelöst. Durch sachgemäßes Aufarbeiten, Abdestillieren des Naphthalins mit Wasserdampf, Aufnahme des Reaktionsproduktes aus alkalischer Flüssigkeit mittelst Äthers und Abdestillieren des letzteren erhält man das Keton in Form von öldurchtränkten Nadeln, ziemlich leicht löslich auch in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Wiederholt aus Alkohol mit etwas Tierkohle umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln und schmilzt bei 74—75°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orange.

<sup>1)</sup> B. A. S.-F., D. R.-P. 188 193, Beispiel 1; Ber. d. d. chem. Ges. 38, 194 (1905).

<sup>2)</sup> Bezifferung nach Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1664 (1911).

0,1894 g gaben 0,6098 CO<sub>2</sub> und 0,0986 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O	Gef.
C	87,77	87,81
H	5,73	5,82

Für die Überführung in

*6-Methyl-1,9-benzanthron* (Formel VII)

wurde das  $\alpha$ -Naphthyl-m-tolylketon, mit 5 Tln. Aluminiumchlorid innig gemischt, innerhalb 5 Stunden allmählich auf 140° erhitzt. Man zersetzt die erkaltete Schmelze mit verdünnter Salzsäure, filtriert, wäscht den Rückstand mit Alkohol und Äther, löst ihn hierauf in kaltem Chloroform, wobei eine Verunreinigung ungelöst bleibt und erhält nun durch Abdampfen des Chloroforms das 6-Methyl-1,9-benzanthron in feinen kleinen, noch von dunklen Teilchen durchsetzten Nadeln, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig mit wenig Tierkohle gereinigt werden. Es bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 169,5°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

0,1285 g gaben 0,4170 CO<sub>2</sub> und 0,0571 H<sub>2</sub>O.

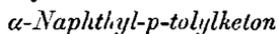
	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O	Gef.
C	88,49	88,51
H	4,95	4,97

6-Methyl-1,9-benzanthron gibt beim Verschmelzen mit alkoholischem Kali gleichfalls einen violanthronartigen Farbstoff, offenbar *6,6'-Dimethylviolanthron*.

**4. 7-Methyl-1,9-benzanthron aus  $\alpha$ -Naphthyl-p-tolylketon.**

Bearbeitet von *Hugo Wolff* (B. A. S. F.).

Das bisher unbekanntes wie die ortho- und para-Verbindung darstellbare



schmilzt bei 85°. Zur Umwandlung in

*7-Methyl-1,9-benzanthron*

wird es mit 5 Tln. Aluminiumchlorid innerhalb 5 Stunden auf 140° erhitzt. Die Schmelze wurde mit Wasser zersetzt und der gut ausgewaschene Rückstand aus heißem verdünnten Alkohol mit Tierkohle, dann nochmals aus wenig Aceton umkrystallisiert. Das reine 7-Methyl-1,9-benzanthron bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 158—159°. Analysen wurden nicht ausgeführt.

**5. 7-Phenyl-1,9-benzanthron aus  
 $\alpha$ -Naphthyl-p-biphenylylketon.**

Bearbeitet mit *Otto Dischendorfer*.

 *$\alpha$ -Naphthyl-p-biphenylylketon*

wurde nach der Methode von Friedel und Crafts auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt, einmal aus Biphenyl-4-carbonsäurechlorid und Naphthalin, das andere Mal aus  $\alpha$ -Naphthoesäurechlorid und Biphenyl. Durch diese zwei Bildungsweisen ist die Struktur des Ketons einwandfrei bewiesen.

a) *Aus Biphenyl-4-carbonsäurechlorid und Naphthalin.*

Das bisher unbekannte

*Biphenyl-4-carbonsäurechlorid*

bereiteten wir durch  $\frac{3}{4}$ stündiges Kochen einer Lösung von 3 g Biphenyl-4-carbonsäure in Benzol mit 4,2 g Phosphorpentachlorid und Abdestillieren des Lösungsmittels und des Phosphoroxychlorids. Der beim Erkalten erstarrende Rückstand wird aus wenig Ligroin umkrystallisiert. Das in quantitativer Ausbeute entstandene Chlorid bildet farblose Nadeln und schmilzt bei 114—115°.

0,3182 g gaben 0,2144 AgCl.

Ber. für $C_{13}H_9OCl$ (216, 53)	Gef.
Cl 16,38	16,67

Für die Überführung in  *$\alpha$ -Naphthyl-p-biphenylylketon* läßt man 1 g Biphenyl-4-carbonsäurechlorid und 0,6 g

Naphthalin in 10 ccm Schwefelkohlenstoff mit 0,7 g gepulvertem Aluminiumchlorid einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erhitzt dann 12 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden<sup>1)</sup>, zersetzt mit Wasser und kocht zunächst in saurer, dann, nach dem Filtrieren und Auswaschen, in alkalischer Flüssigkeit je etwa eine Stunde unter Durchleiten von Wasserdampf. Der feste Rückstand wird aus Eisessig umkristallisiert. Aus der Mutterlauge erhält man durch Fällen mit Wasser und Umkristallisieren des Niederschlags aus wenig Eisessig unter Zuhilfenahme von Tierkohle eine weitere Menge reinen Ketons. Die Gesamtausbeute betrug 0,85 g, d. i. 60 Proz. der Theorie.

0,1463 g gaben 0,4802 CO<sub>2</sub> und 0,0723 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> O (308, 13)	Gef.
C	89,57	89,52
H	5,23	5,53

b) Aus  $\alpha$ -Naphthoylchlorid und Biphenyl.

Man löst 7,2 g  $\alpha$ -Naphthoylchlorid und 6 g Biphenyl in 30 ccm Schwefelkohlenstoff, fügt 6 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu und läßt zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Dann erhitzt man noch etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade und arbeitet das Reaktionsprodukt in der unter a) beschriebenen Weise auf. Das so erhaltene Keton erwies sich nach dem Umkristallisieren aus Eisessig als identisch mit dem aus Biphenyl-4-carbonsäurechlorid und Naphthalin. Ausbeute 5,5 g, d. i. 48 Proz. der Theorie.

$\alpha$ -Naphthyl-p-biphenylketon ist schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in den übrigen gebräuchlichen Mitteln und kristallisiert aus Eisessig oder verdünntem

---

<sup>1)</sup> Das Verfahren von Caille [Compt. rend. 153, 393 (1911)] zur Darstellung reiner  $\alpha$ -Naphthalinketone war zur Zeit dieser und der meisten folgenden Versuche noch nicht bekannt.

Alkohol in stark glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 136—137°. Konz. Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure sind zinnoberrot, verdünnte orangerot.

*7-Phenyl-1,9-benzanthron.*

Man erhitzt eine innig zerriebene Mischung von einem Teil  $\alpha$ -Naphthyl-p-biphenylketon und 4 Tln. Aluminiumchlorid 3 Stunden auf 140—145°, zersetzt die erkaltete Schmelze mit Eiswasser, filtriert von dem dunkelbraunen festen Rückstand ab, wäscht mehrmals mit verdünnter Salzsäure, und zur Entfernung von unverändertem Keton und leichtlöslicher Nebenprodukte mit *nicht zu viel* Alkohol, da unreines Phenylbenzanthron in Alkohol ziemlich löslich ist. Den Rückstand zieht man auf dem Wasserbade mit Eisessig aus, filtriert von ungelöstem Harze, kocht das Filtrat längere Zeit mit Tierkohle und fällt nach abermaligem Filtrieren das Phenylbenzanthron mit Wasser. Der Niederschlag wurde zuerst aus Alkohol, dann aus wäßrigem Pyridin umkrystallisiert. Gelbbraune glänzende kleine Blättchen vom Schmelzp. 170—171°.

0,0879 g gaben 0,2898 CO<sub>2</sub> und 0,0411 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> O (306, 11)	Gef.
C	90,17	89,92
H	4,61	5,23

Reines 7-Phenyl-1,9-benzanthron löst sich schwer in Alkohol, leichter in Eisessig, sehr leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Pyridin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und zeigt goldgelbe Fluorescenz.

Durch Verschmelzen mit alkoholischem Kali oberhalb 200° erhält man einen blauen Farbstoff, vermutlich *7.7'-Diphenylviolanthron*. Er gibt mit heißer alkalischer Natriumhydrosulfidlösung ein schwer lösliches blaues Kupensalz und färbt in dieser Suspension ungebeizte Baumwolle bei längerem Kochen blau.

6. 2-Oxy-1,9-benzanthron  
aus 4-Oxy- $\alpha$ (1)-naphthylphenylketon.

4-Oxy- $\alpha$ (1)-naphthylphenylketon,  $C_6H_5.CO.(1)C_{10}H_8.OH(4)$ .

Das bisher unbekanntes Keton wurde nach dem Verfahren von Doebner<sup>1)</sup> zur Darstellung des p-Oxybenzophenons gewonnen. 7,2 g  $\alpha$ -Naphthol wurden mit 7 g Benzoylchlorid (1 Mol.) auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Dann wurden weitere 7 g Benzoylchlorid hinzugefügt und unter fortwährendem Erwärmen auf dem Wasserbad und zeitweisem Umschütteln allmählich in ganz kleinen Portionen gepulvertes wasserfreies Chlorzink, bis auf erneuten Zusatz keine Reaktion mehr zu beobachten war. Reaktionsdauer 12 Stunden. Erhitzen über 100° oder gar auf 180° wie bei Doebner führte zu sehr unreinen verharzten Produkten. Die braune, in der Wärme zähflüssige, in der Kälte feste Reaktionsmasse wird in Alkohol gelöst und mit einer konz. Lösung von 10 g Ätzkali in Alkohol zur Verseifung des Benzoates 7 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierauf verdünnt man mit Wasser, säuert mit Salzsäure an und kocht unter Durchleiten von Wasserdampf, bis das Destillat klar übergeht. Die salzsaure Flüssigkeit, welche unverändertes  $\alpha$ -Naphthol gelöst enthält, wird von dem am Boden befindlichen braunen Öl *heiß* abgegossen und dieses mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei die Hauptmenge in Lösung geht. Man filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, nimmt die ausgeschiedenen braunen Flocken in Chloroform auf und kocht mit Tierkohle. Aus dem Filtrat scheiden sich nach Zusatz von heißem Ligroin (Siedep. 70—100°) bis zur beginnenden Trübung beim Erkalten durch geringe Verunreinigungen bräunliche Krystalle aus. Durch weiteres Umkrystallisieren

<sup>1)</sup> Diese Annalen 210, 249 (1881). Zweckmäßiger als dieses Verfahren dürfte wohl das der B. A. S.-F. sein, D. R.-P. 49 149, 50 450 und 50 451; Ber. d. d. chem. Ges. 23, Ref. 188 (1890).

aus verdünntem Methylalkohol mit Tierkohle erhält man die Verbindung rein in Form fast farbloser prismatischer Nadeln vom Schmelzpt. 164—165°. Ausbeute 2,5 g. Durch Verlängerung der Reaktionsdauer dürfte die Ausbeute wohl erhöht werden können. Wegen der schwer zu entfernenden harzigen Verunreinigungen ist aber das Verfahren überhaupt nicht empfehlenswert. Wir werden es in einer demnächst erscheinenden Mitteilung durch ein anderes besseres ersetzen.

0,1055 g gaben 0,3180 CO<sub>2</sub> und 0,0452 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> (248,1)	Gef.
C	82,22	82,21
H	4,88	4,79

Was die Konstitution der Verbindung betrifft, so beweist ihre gleich mitzuteilende Überführbarkeit in Oxybenzanthron, daß das Benzoyl eine  $\alpha$ -Stellung (1 oder 8, wenn Hydroxyl in 4) des Naphthalins einnimmt. Daß es sich, wie von vornherein anzunehmen, in para-Stellung zum Hydroxyl befindet, also 4-Oxy- $\alpha$ (1)-naphthylphenylketon vorliegt, wird in einer späteren Mitteilung bewiesen werden.<sup>1)</sup>

4-Oxy- $\alpha$ (1)-naphthylphenylketon löst sich leicht in Methylalkohol, Chloroform und Eisessig, mäßig in Benzol, sehr wenig in Ligroin. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbrot und geht beim Erwärmen über gelb in braunrot über.

Die Kalischmelze des 4-Oxy- $\alpha$ (1)-naphthylphenylketons, mit 1,5 g Substanz bei 300—320° ausgeführt, ergab nur eine, wahrscheinlich mit etwas 1,4-Oxynaphthoesäure<sup>2)</sup> vermengte Benzoensäure und beträchtliche Mengen reines  $\alpha$ -Naphthol.

<sup>1)</sup> Es ist bemerkenswert, daß aus  $\alpha$ -Naphthol, Eisessig und Chlorzink 1-Oxy- $\beta$ (2)-naphthylmethylketon (2-Aceto-1-naphthol) entsteht. G. Ullmann, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1466 (1897). Während also das veresterte Hydroxyl den Benzoylrest in para-Stellung dirigiert, dirigiert hier das freie Hydroxyl den Acetylrest in ortho-Stellung.

<sup>2)</sup> Heller, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 674 (1912).

Beim Verbacken des 4-Oxy- $\alpha$ (1)-naphthylphenylketons mit Aluminiumchlorid entsteht zunächst

*2-Oxydihydro-1,9-benzanthron*

Ein inniges Gemisch von 1 g 4-Oxy- $\alpha$ (1)-naphthylphenylketon mit 4 g Aluminiumchlorid wird bei allmählich steigender Temperatur 1 Stunde auf 80—120° erhitzt. Die rote Schmelze wird nach dem Erkalten vorsichtig mit kaltem Wasser zersetzt und der feste Rückstand aus Alkohol mit etwas Tierkohle umkrystallisiert.

0,1170 g gaben 0,3510 CO<sub>2</sub> und 0,0539 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> (248,1)	Gef.
C	82,22	81,82
H	4,88	5,16

2-Oxydihydro-1,9-benzanthron krystallisiert in gelbbraunen Nadeln und schmilzt, in ein auf 135° vorgeheiztes Bad eingeführt, scharf bei 142—143°. Bei längerem Trocknen bei 130° wird es rot und geht allmählich in Oxybenzanthron über.

Der krystallinische Dihydrokörper wird von kalter Natronlauge schwer angegriffen. Beim Erwärmen gibt er eine dunkelrote Lösung, die durch Natriumhydrosulfit nicht verändert wird. Ungebeizte Baumwolle wird schwachrosa angefärbt; durch Säuren wird die Anfärbung gelb. Scheurerstreifen werden nicht angefärbt. Leitet man durch die heiße alkalische Lösung des Dihydrokörpers Sauerstoff, so vertieft sich die rote Farbe der Lösung etwas und beim Ansäuern mit Salzsäure fällt 2-Oxy-1,9-benzanthron in roten Flocken aus. Die Lösung des Dihydrokörpers in konz. Schwefelsäure ist gelb und geht beim Erwärmen in die grüne Lösungsfarbe des 2-Oxy-1,9-benzanthrons über.

*2-Oxy-1,9-Benzanthron.*

Zur Darstellung oxydiert man entweder das wie angegeben dargestellte 2-Oxydihydro-1,9-benzanthron in heißer alkalischer Lösung durch gasförmigen Sauerstoff

oder man erhitzt das Gemisch von 1 Tl. 4-Oxy- $\alpha$ (1)-naphthylphenylketon mit 4 Tln. Aluminiumchlorid gleich etwas höher, im Verlaufe von 2 Stunden von 80—150°. Die erst entstehende Dihydroverbindung wird schon dabei zum Teil dehydriert. Das durch Wasser in Freiheit gesetzte, mit verdünnter Salzsäure gut ausgewaschene Reaktionsprodukt wird in verdünnter Natronlauge gelöst und durch die zum Sieden erhitzte Lösung Sauerstoff geleitet. Das durch Salzsäure gefällte und filtrierte Oxybenzanthron läßt sich infolge seiner schleimigen Beschaffenheit nur schwer auswaschen. Es wird daher erst auf dem Wasserbade getrocknet und dann mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Das Auswaschen geht nun leicht von statten. Zur weiteren Reinigung wurde es erst aus Eisessig, dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

7,335 mg gaben 22,27 CO<sub>2</sub> und 2,69 H<sub>2</sub>O.<sup>1)</sup>

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> (246,08)	Gef.
C	82,90	82,80
H	4,10	4,10

2-Oxy-1,9-benzanthron krystallisiert in dunkelroten Nadeln und schmilzt bei 304°. Es löst sich sehr schwer in Alkohol und Eisessig, wenig in kaltem, leicht in heißem Nitrobenzol. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist grün. In verdünnter Natronlauge löst es sich mit kirschroter Farbe und zeigt in dieser Lösung schwache Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser. Zusatz von Hydrosulfit zur alkalischen Lösung ruft keinen wesentlichen Farbenwechsel hervor.

2-Oxy-1,9-benzanthron ist gegen schmelzendes reines oder alkoholisches Kali sehr beständig und geht dabei nicht in einen violanthronartigen Farbstoff über. Das steht in Übereinstimmung mit den Angaben von O. Bally, wonach Oxybenzanthrone allgemein durch schmelzende Alkalien nicht in Küpenfarbstoffe verwandelt werden.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Nach der mikrochemischen Methode von F. Pregl durch Herrn Dr. E. Philippi ausgeführt.

<sup>2)</sup> B. A. S.-F., D. R.-P. 188193. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 9, 828.

*2-Oxy-1,9-benzanthronbenzoat.*

2-Oxy-1,9-benzanthron läßt sich nach Schotten-Baumann leicht benzoilieren. Das zunächst ölig ausgeschiedene Benzoat erstarrt allmählich krystallinisch und wurde durch Umkrystallisieren zuerst aus Alkohol (sehr schwer löslich), dann aus Eisessig (leichter löslich) gereinigt. Es bildet glänzende, goldgelbe Nadeln und schmilzt bei 236°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist grün.

0,1077 g gaben 0,3253 CO<sub>2</sub> und 0,0412 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> (350,11)	Gef.
C	82,26	82,37
H	4,03	4,28

**II. 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron aus  
2-Anthrachinonyl- $\alpha$ -naphthylketon.**

(Formeln X und XI).

Bearbeitet mit *Otto von Seybel*.

*2-Anthrachinonyl- $\alpha$ -naphthylketon.*<sup>1)</sup>

10 g Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid, 7,5 g Naphthalin und 7,5 g wasserfreies Aluminiumchlorid wurden in 180 g Nitrobenzol unter Chlorcalciumverschluß 10 Stunden auf 75—80° erhitzt. Nach Zusatz von verdünnter Salzsäure wurden Nitrobenzol und unverändertes Naphthalin mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand nach Entfernung der salzsauren Flüssigkeit durch sehr verdünnte heiße Natronlauge von Anthrachinoncarbonsäure befreit und mit viel siedendem Alkohol ausgezogen, wobei ein schwarzes Harz ungelöst bleibt. Aus dem eingeeengten alkoholischen Filtrate scheidet sich das *2-Anthrachinonyl- $\alpha$ -naphthylketon* in hellbraunen kleinen Krystallen aus (Schmelzpunkt etwa 140°), noch stark verunreinigt mit der isomeren  $\beta$ -Naphthalinverbindung,

<sup>1)</sup> Das Verfahren von Caille, *Compt. rend.* 153, 393 (1911) zur Darstellung von  $\alpha$ -Naphthalinketonen mit Ausschluß der  $\beta$ -Isomeren war zur Zeit dieser Versuche noch nicht bekannt.

die nur durch häufiges Umkrystallisieren ganz entfernt werden kann. Wir haben das Produkt wiederholt (etwa 12 mal), zunächst aus siedendem Eisessig (bis zum Schmelzpunkt etwa  $156^{\circ}$ ), dann unter Zuhilfenahme von Tierkohle aus siedendem verdünnten Pyridin (bis zum Schmelzpunkt etwa  $160^{\circ}$ ) und schließlich durch Lösen in heißem Chloroform und Zusatz von Alkohol bis zur beginnenden Ausscheidung umkrystallisiert und gereinigt (Schmelzpt.  $166-166,5^{\circ}$ ). Die mit diesem Reinigungsvorgange verbundenen Verluste sind groß, die Ausbeute an reiner Verbindung beträgt deshalb nur etwa 25 Proz. der Theorie.

0,1907 g gaben 0,5792  $\text{CO}_2$  und 0,0706  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gef.
C	82,85	82,83
H	3,90	4,14

Reines 2-Anthrachinonyl- $\alpha$ -naphthylketon bildet feine hellbraune, bei langsamem Krystallisieren rosettenförmig angeordnete Blättchen und schmilzt bei  $166-166\frac{1}{2}^{\circ}$ . Es löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, Pyridin, schwerer in Essigester, Amylalkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, schwer in Äthylalkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun. Mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge gibt es eine grüne Küpe, die ungebeizte Baumwolle schwach grün anfärbt. An der Luft verschwindet die Färbung vollkommen.

#### 2-Anthrachinonyl- $\beta$ -naphthylketon.

Diese  $\beta$ -Naphthalinverbindung fällt aus den Eisessig- und Pyridinmutterlaugen der  $\alpha$ -Naphthalinverbindung bei Zusatz von Wasser zunächst in sehr unreiner Form (Schmelzpunkt unter  $130^{\circ}$ ). Durch achtmaliges Umkrystallisieren zuerst aus Alkohol mit Tierkohle, dann aus Chloroform und Alkohol wie oben und schließlich aus Eisessig erhielten wir sie rein, mit dem Schmelzpunkt  $176-177^{\circ}$ .

0,0904 g gaben 0,2748 CO<sub>2</sub> und 0,0371 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>25</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	82,85	82,90
H	3,90	4,59

2-Anthrachinonyl- $\beta$ -naphthylketon krystallisiert in zitronengelben mikroskopischen Nadeln, löst sich in konz. Schwefelsäure rot und verhält sich gegen alkalische Natriumhydrosulfidlösung wie die  $\alpha$ -Naphthalinverbindung. Dagegen läßt es sich durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid unter denselben Bedingungen wie die  $\alpha$ -Verbindung nicht zu einem Benzanthronderivate kondensieren, wird vielmehr aus der Schmelze unverändert zurückgewonnen.

6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron (Formel XI).

Man erhitzt eine innige Mischung von 2-Anthrachinonyl- $\alpha$ -naphthylketon mit 4 Tln. wasserfreiem Aluminiumchlorid im Laufe einer Stunde von 100 auf 140° und eine weitere Stunde auf 140—145°. Hierfür das reine Keton vom Schmelzp. 166—167° zu verwenden, ist nicht nötig; ein unreines Produkt, z. B. vom Schmelzpunkt 147—148°, tut dieselben Dienste, da die beigemengte  $\beta$ -Naphthylverbindung bei dem Prozesse unverändert bleibt und von dem gebildeten schwerer löslichen Benzanthronderivate leicht getrennt werden kann. Man zersetzt die schwarze Schmelze mit verdünnter Salzsäure, zieht das Ungelöste mit siedendem Alkohol aus<sup>1)</sup>, und krystallisiert den Rückstand wiederholt aus siedendem Nitrobenzol oder besser Anilin.

0,1264 g gaben 0,3857 CO<sub>2</sub> und 0,0422 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>25</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	83,31	83,21
H	3,36	3,74

6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron krystallisiert in dunkelgelben, federartig angeordneten kleinen Nadeln und

<sup>1)</sup> Das alkohollösliche Nebenprodukt fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in gelben Flocken und löst sich zum Teil in verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe.

schmilzt bei 325—326° (unkorr.). Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot. Es gibt mit alkalischem Natriumhydrosulfit eine dunkelgrüne Küpe, die auf ungebeizter Baumwolle grüne Färbungen erzeugt, welche an der Luft in Gelb übergehen. Mit alkoholischem Kali verschmolzen, verwandelt es sich in einen schwarzblauen Küpenfarbstoff, wahrscheinlich 6,7,6',7'-Diphthaloylviolanthron, über den in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll.

*Abbau des 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthrons  
über 2,3-Phthaloylanthrachinon-5-carbonsäure zum lin. oder  
2,3-Phthaloylanthrachinon.*

Für den Abbau des 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthrons zur 2,3-Phthaloylanthrachinon-5-carbonsäure (Formel XII) hielten wir uns an das Verfahren von Liebermann und Roka<sup>1)</sup> zum oxydativen Abbau des 1,9-Benzanthrons zur Anthrachinon-1-carbonsäure. 0,5 g 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron wurden mit 3 g konz. Schwefelsäure verrieben und 15 ccm Wasser allmählich zugegeben, so daß die Substanz in möglichst feiner Verteilung ausfiel. Dazu fügten wir eine Lösung von 2 g Chromtrioxyd in 20 g Eisessig, erwärmten eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad, verdünnten mit Wasser, filtrierten und zogen den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag mehrmals mit verdünntem Ammoniak aus. Die vereinigten Filtrate wurden *heiß* (beim Erkalten scheidet sich Ammonsalz aus) mit Salzsäure gefällt. Die 2,3-Phthaloylanthrachinon-5-carbonsäure scheidet sich in hellgelben Flocken aus. Ausbeute 0,15 g. Sie wurde durch Krystallisation aus Nitrobenzol gereinigt und für die Analyse, nachdem sie mit Alkohol und Äther gewaschen, bei 170° getrocknet.

0,1259 g gaben 0,3329 CO<sub>2</sub> und 0,0334 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> (382.08)	Gef.
C	72,23	72,11
H	2,64	2,97

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1425 (1908). Vgl. auch Bally, Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1666 (1911).

Die Säure löst sich sehr schwer in Eisessig, bedeutend leichter in Nitrobenzol und krystallisiert daraus in gelben mikroskopischen Nadeln. Sie schmilzt unter Zersetzung, bei raschem Erhitzen bei 338°, nach vorhergehendem starken Sintern und teilweiser Sublimation. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit braunroter Farbe.

Die Säure bildet ein grüngelbes, namentlich in Natronlauge sehr schwer lösliches Natriumsalz, das, mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge erhitzt, zunächst eine violette, dann eine olivefarbene und nun mit Luft durchgeschüttelt eine blaue Lösung gibt. Diese erzeugt auf ungebeizter Baumwolle blaue Färbungen, die mit Säuren in Rot umschlagen.

Wird 2,3-Phthaloylanthrachinon-5-carbonsäure der Sublimation unterworfen, so verliert sie Kohlendioxyd und geht über in

2,3- (oder lin.) Phthaloylanthrachinon (Formel XIII).

Das gelbe Sublimat wurde durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt.

0,1164 g gaben 0,3325 CO<sub>2</sub> und 0,0330 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> (338,08)	Gef.
C	78,09	77,91
H	2,98	3,17

Die Verbindung krystallisiert in feinen gelben Nadeln, färbt sich von etwa 365° an dunkel und schmilzt nach vorherigem Sintern bei 389—390°. Der Schmelzpunkt läßt sich nur in einem dicht oberhalb der Substanz zugeschmolzenen Röhrchen einigermaßen scharf bestimmen. Hierdurch und durch ihr Verhalten beim Verküpen erwies sich die Verbindung als identisch mit dem von E. Philippi<sup>1)</sup> beschriebenen lin. Phthaloylanthrachinon. Der Mischschmelzpunkt mit einem uns von Hrn. Philippi gütig zur Verfügung gestellten Präparate lag bei 389 bis 390°. Mit alkalischem Natriumhydrosulfit gab sie

<sup>1)</sup> Monatsh. 32, 631 (1911).

zunächst eine violettrote Küpe, die bei weiterem Erhitzen grüngelb wurde und nun mit Luft geschüttelt ein graublaues Natriumsalz ausschied. Die Anfärbung aus der Küpe auf ungebeizter Baumwolle ist dunkelgrün und oxydiert sich ebenfalls zu Blau. Mit Säuren schlägt die blaue Farbe in Weinrot um. Mit Oxydationsmitteln (alkal. Ferricyankalium) entsteht wieder der ursprüngliche gelbe Farbstoff. Das blaue Natriumsalz gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid ein wenig gefärbtes Benzoat. In der Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure besteht ein kleiner Unterschied zwischen den Präparaten, den wir aber auf eine schwer entfernbare Verunreinigung des unsrigen zurückführen. Unser Phthaloylanthrachinon löst sich in konz. Schwefelsäure orange gelb, das von Philipp rein gelb.

### III. Experimenteller Ausdruck der Beziehungen zwischen Pyranthronfarbstoffen und Pyren.

#### 1. Benzoylierung des Pyrens und Synthese des Pyranthrons.

Behandelt man Pyren<sup>1)</sup> in Schwefelkohlenstoff mit Benzoylchlorid, so erhält man je nach den Reaktionsbedingungen *Mono- oder Di- und Tribenzoylpyren*.

<sup>1)</sup> Da das „Stuppfett“ der Quecksilberwerke in Idria, in welchem G. Goldschmiedt seinerzeit ein ergiebiges Ausgangsmaterial für die Darstellung des Pyrens entdeckt hat, infolge Außerbetriebsetzens der alten Muffelöfen seit dem Jahre 1882 nicht mehr gewonnen wird [vgl. Bamberger und Philip, diese Annalen 240, 160 (1887)], waren wir zur Beschaffung von Pyren im wesentlichen auf die recht mühsame Verarbeitung der höchstsiedenden Bestandteile des Steinkohlenteers angewiesen [Graebe, diese Annalen 158, 285 (1871); Bamberger und Philip, a. a. O.], wovon uns die Badische Anilin- und Sodafabrik ein Faß gütigst vermittelt und zur Verfügung gestellt hat. Bei der Verarbeitung auf Pyren hatten wir uns der trefflichen Hilfe des Laboranten Max Utzler zu erfreuen. Neuerdings hat Hr. Dr. R. Weitzenböck im hiesigen Institute eine brauchbare Darstellungsmethode für Pyren aufgefunden, die von der leicht zugänglichen *o-Biphenylendiessigsäure* aus über *2,7-Dioxypyren* (?) den Kohlenwasserstoff sofort in reiner Form zu gewinnen ermöglicht. Die Methode wird demnächst in den Monatsheften für Chemie veröffentlicht werden.

Für die Darstellung von

*3-Benzoylpyren (3-Pyrylphenylketon)*

werden 2 g Pyren, 1,6 g Benzoylchlorid und 1,5 g Aluminiumchlorid in 30 ccm Schwefelkohlenstoff zunächst 12 Stunden sich selbst überlassen, dann 12 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die Aluminiumchloridverbindung scheidet sich in dunkelroten Krystallen aus. Diese werden, nachdem der Schwefelkohlenstoff abgegossen, in üblicher Weise aufgearbeitet. Das zurückbleibende zunächst harzige Monobenzoylpyren (2,9 g) wird zur Reinigung über das Pikrat in Alkohol gelöst und diese Lösung mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Das

*3-Benzoylpyrenpikrat*

scheidet sich allmählich in orangefarbenen kleinen Nadeln aus. Es schmilzt, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bei 157°.

0,1992 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 20° und 724 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{17}O_8N_8$	Gef.
N	7,85	7,91

Zur Rückverwandlung in *3-Benzoylpyren* zersetzt man das Pikrat durch heißes verdünntes Ammoniak, filtriert, wäscht den Rückstand mit warmem Wasser und reinigt ihn durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Gelbe Krystalle vom Schmelzp. 124—125°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist violettrot, wird aber in etwa einer Minute orangerot, indem das Monobenzoylpyren in eine wasserlösliche Sulfosäure übergeht.

0,1439 g gaben 0,4751  $CO_2$  und 0,0626  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{23}H_{14}O$	Gef.
C	90,20	90,05
H	4,58	4,87

Mit 2 Mol. Benzoylchlorid oder einem Überschusse zur Reaktion gebracht, wird Pyren in ein Gemisch von *Di-* und *Tribenzoylpyren* verwandelt, das sich infolge der geringen Löslichkeit des Tribenzoylderivates in Eisessig un schwer in die Bestandteile trennen läßt.

6 g Pyren, 10 g Benzoylchlorid und 6 g Aluminiumchlorid in 90 ccm Schwefelkohlenstoff werden zunächst 24 Stunden sich selbst überlassen (Rückflußkühler), dann nach Zufügen von weiteren 3 g Aluminiumchlorid 12 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Man gießt nach dem Erkalten den Schwefelkohlenstoff ab und erhält nach sachgemäßer Aufarbeitung der roten krystallinischen Aluminiumchloridverbindung 13,5 g Rohprodukt. Dieses wird mit nicht zuviel Methylalkohol ausgekocht, wobei *Di-* und *Tribenzoylpyren* ungelöst bleiben. Man nimmt diese durch siedenden Eisessig in Lösung, erhitzt einige Zeit mit Tierkohle und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich

*3,5,8-Tribenzoylpyren* (Formel XXIII).

krystallinisch aus und wird durch weiteres Umkrystallisieren aus Eisessig und schließlich aus Xylol gereinigt. Es bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 239—240°. Ausbeute 1,6 g. In konz. Schwefelsäure löst es sich gelbstichig rot.

0,1382 g gaben 0,4383 CO<sub>2</sub> und 0,0545 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>37</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	86,35	86,49
H	4,31	4,41

Das

*3,8-Dibenzoylpyren* (Formel XV)

gewinnt man durch starkes Einengen des Eisessigfiltrates vom *Tribenzoylpyren*. Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisieren zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol gereinigt. Ausbeute etwa 3 g. *3,8-Dibenzoylpyren* bildet feine gelbe Nadeln, schmilzt bei 158 bis 160° und löst sich gelbstichig rot in konz. Schwefelsäure.

0,1135 g gaben 0,3651 CO<sub>2</sub> und 0,0454 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	87,77	87,73
H	4,42	4,47

*Versuch zum oxydativen Abbau des 3,8-Dibenzoylpyrens zu Pyrenchinon.*

0,12 g 3,8-Dibenzoylpyren wurden mit 3,6 ccm wäßriger Kaliumbichromatlösung (enthaltend 25 g Salz im Liter), 0,75 ccm konz. Schwefelsäure und 1 ccm Eisessig 10 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Chromsäure ist reduziert, das gelbe Keton in ein braunrotes Produkt verwandelt. Es wurde kalt filtriert. Das Filtrat gab an Äther kleine Mengen Benzoesäure ab; der braunrote Rückstand, welcher an 50° warme verdünnte Sodalösung nichts abgab, also keine „Pyrensäure“ enthielt, löste sich in Alkohol gelb. *Diese alkoholische Lösung wurde mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge bordeauxrot [charakteristische Reaktion auf Pyrenchinon<sup>1)</sup>] mit genau demselben Farbtone wie ein uns von Hrn. Prof. Guido Goldschmiedt gütig zur Verfügung gestelltes Vergleichspräparat von ungereinigtem braunrotem Pyrenchinon aus Pyren. Auch veränderte die bordeauxrote Lösung ihre Farbe beim Schütteln mit Luft nicht.*

Unser Produkt bestand aber noch zum größten Teile aus unverändertem Dibenzoylpyren, und die Isolierung und Reinigung des darin enthaltenen Pyrenchinons war, wie wir uns durch Krystallisationsversuche und Schmelzpunktsbestimmungen überzeugten, bei der kleinen Substanzprobe vollkommen ausgeschlossen. Wir mußten uns daher mit dem angeführten Identitätsbeweise begnügen.

Beim

*Erhitzen von Di- und Tribenzoylpyren mit Aluminiumchlorid* haben wir beobachtet, daß bei *langsamem* Ansteigen der Temperatur die Reaktion nicht den gewünschten Verlauf nimmt. Es werden die Benzoyle wieder abgespalten bevor die für die Bildung des Benzanthronringes erforderliche Temperatur erreicht ist. Es ist also hier wie auch

---

<sup>1)</sup> Bamberger und Philip, diese Annalen 240, 166 (1887).

in einigen anderen Fällen nötig, in das *vorher* auf die Reaktionstemperatur gebrachte Bad einzufahren. Für die

*Kondensation von 3,8-Dibenzoylpyren zu Pyranthron*

verfährt man demgemäß so, daß man mit einer innigen Mischung von 1 g Dibenzoylpyren mit 8 g Aluminiumchlorid in ein auf 155—160° geheiztes Bad eingeht und eine Stunde bei dieser Temperatur erhält. Der violette Kuchen wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt, der Rückstand erst mit heißem Alkohol und Äther ausgewaschen, dann mit einer heißen Lösung von Natriumhydrosulfit und wenig Natronlauge ausgeküßt. Aus der fuchsinroten Küpe wird der Farbstoff durch einen Luftstrom ausgefällt und durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol gereinigt. Er krystallisiert entweder in derben rotbraunen oder feinen rotgelben Nadeln, löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe, küßt und färbt und verhält sich in jeder Hinsicht wie Pyranthron.<sup>1)</sup> Die Ausbeute betrug 0,24 g oder 25 Proz. der Theorie.

0,0628 g gaben 0,2032 CO<sub>2</sub> und 0,0229 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>30</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	88,67	88,25
H	3,45	4,08

Bei der

*Kondensation des 3,5,8-Tribenzoylpyrens zu 3-Benzoylpyranthron* (Formeln XXIII und XXIV)

und der Aufarbeitung des erhaltenen blauen Kuchens verfahren wir in ganz derselben Weise. Das von der Salzsäure getrennte Rohprodukt wurde mit Alkohol ausgekocht und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Wir erhielten metallisch glänzende, kleine, rotbraune Nadeln, löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Die Löslichkeit in Nitrobenzol war geringer als bei Pyranthron, die Küpe mehr violettrot statt fuchsinrot, die Anfärbung etwas braunstichiger als bei Pyranthron.

<sup>1)</sup> Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 350 (1910).

0,1171 g gaben 0,3757 CO<sub>2</sub> und 0,0384 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>27</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	87,04	87,50
H	3,55	3,67

Aus der Analyse scheint hervorzugehen, daß das Benzoylpyranthron durch etwas Pyranthron verunreinigt war, das Benzoyl also bei der Reaktionstemperatur von 155—160° durch das Aluminiumchlorid langsam abgespalten wird. Als wir bei einer Wiederholung des Versuches mit der Temperatur um etwa 10° höher gingen, erhielten wir in der Tat *fast reines Pyranthron*.

## 2. Naphthoylierung des Pyrens und Synthese von Dibenzpyranthronen.

a) Versuche in der  $\alpha$ -Naphthalinreihe.

### 3,8- und 3,10-Di- $\alpha$ -naphthoylpyren.

Man läßt 4 g Pyren mit 60 ccm Schwefelkohlenstoff, 8 g  $\alpha$ -Naphthoylchlorid und 6 g Aluminiumchlorid 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erhitzt dann 8 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden, versetzt die Masse nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure, treibt den Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf ab, filtriert heiß (das Filtrat scheidet beim Erkalten  $\alpha$ -Naphthoesäure ab) und kocht den Rückstand mit verdünnter Natronlauge aus. Der gelbgrüne Rückstand ist eine Mischung von 3,8- und 3,10-Di- $\alpha$ -naphthoylpyren (Ausbeute nahezu quantitativ), die durch siedenden Eisessig getrennt werden können. Man kocht einige Zeit mit 1100 ccm Eisessig aus, worin das

### 3,8-Di- $\alpha$ -naphthoylpyren (Formel XVII)

unlöslich ist und krystallisiert dieses wiederholt aus siedendem Nitrobenzol, wobei der Schmelzpunkt auf 271,5—273° steigt. Es bildet hellgelbe viereckige mikroskopische Blättchen, löslich mit blaustichig roter Farbe in konz. Schwefelsäure.

0,1008 g gaben 0,3294 CO<sub>2</sub> und 0,0428 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>38</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (510,18)	Gef.
C	89,38	89,12
H	4,35	4,75

Das heiße Eisessigfiltrat vom 3,8-Di- $\alpha$ -naphtho-  
pyren enthält das

*3,10-Di- $\alpha$ -naphtho-  
pyren* (Formel XXII)

und scheidet es beim Erkalten krystallinisch aus. Das Keton wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig oder besser Xylol, worin es sich bedeutend leichter löst, das erste Mal mit wenig Tierkohle, gereinigt. Die Ausbeute beträgt 1,8 g und ist besser als an der isomeren 3,8-Verbindung. Es bildet gelbe Blättchen und schmilzt bei 219—220°, löst sich in konz. Schwefelsäure wie die 3,8-Verbindung blautichig rot und wird bei 100—110° in eine wasserlösliche Sulfosäure verwandelt, deren gelbgrüne alkalische Lösung, mit Natriumhydrosulfit erwärmt, blau wird.

0,1638 g gaben 0,5344 CO<sub>2</sub> und 0,0682 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>38</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (510,18)	Gef.
C	89,33	88,98
H	4,35	4,66

Das Keton löst sich leicht in 20 Tln. Phenylhydrazin, es bilden sich aber selbst bei halbstündigem Sieden dieser Lösung kaum nennenswerte Mengen eines Hydrazons, was auf sterische Gründe zurückzuführen sein dürfte.

*5,6,5',6'-Dibenzpyranthron* (Formel XVIII).

Eine feingepulverte Mischung von 1 g 3,8-Di- $\alpha$ -naphtho-  
pyren mit 4 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wird 40 Minuten auf 140° erhitzt. Man zersetzt die schwarz-  
blaue Masse mit verdünnter Salzsäure, kocht den kleine  
Mengen anorganischer Substanz hartnäckig festhaltenden  
Rückstand einen Tag lang mit viel verdünnter Salz-  
säure, löst ihn in siedendem Nitrobenzol und engt das

Filtrat stark ein. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff als braunes, undeutlich krystallinisches Pulver aus, das, nochmals in derselben Weise mit Salzsäure und Nitrobenzol behandelt, immer noch 0,5 Proz. Asche hinterläßt.

Die Elementaranalyse wurde nach der mikrochemischen Methode von F. Pregl<sup>1)</sup> mit drei verschiedenen bei 200° getrockneten Proben von je rund 6 mg Substanz ausgeführt. Bei zweien derselben erfrenten wir uns der Unterstützung des Hrn. Prof. Pregl selbst. Wir führen von den drei Analysen, die untereinander gut übereinstimmende Werte gaben, nur eine an.

6,39 mg<sup>2)</sup> gaben 20,85 CO<sub>2</sub> und 2,09 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (306,14)	Gef.
C	90,09	88,99
H	3,58	3,66

Der Farbstoff löst sich verhältnismäßig leicht in siedendem Pyridin, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe wie Pyranthron.<sup>3)</sup> Er wird durch heißes alkalisch gemachtes Natriumhydrosulfit zu einem rotstichig blauen, schwer löslichen Kúpensalze reduziert. In der Suspension nimmt ungebeizte Baumwolle eine rein blaue Färbung an, die an der Luft in ein schönes Orangerot übergeht, vom Tone des bromierten Pyranthrons („Indanthren-Scharlach“ des Handels).

5,6,5',6'-Dibenzpyranthron entsteht auch, aber in äußerst geringer Menge beim Verbacken des 3,10-Di- $\alpha$ -naphthoilypyrens mit Aluminiumchlorid. Seine Entstehung ist in diesem Falle zurückzuführen auf eine nicht ganz entfernbare Verunreinigung des 3,10-Di- $\alpha$ -naphthoilypyrens durch die isomere 3,8-Verbindung. Das 3,10-Dinaphthoilypyren oder ein Umwandlungsprodukt des-

<sup>1)</sup> Abderhalden, Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden 5, 1307 (1911).

<sup>2)</sup> Nach Abzug von 0,03 mg Asche.

<sup>3)</sup> Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 350 (1910).

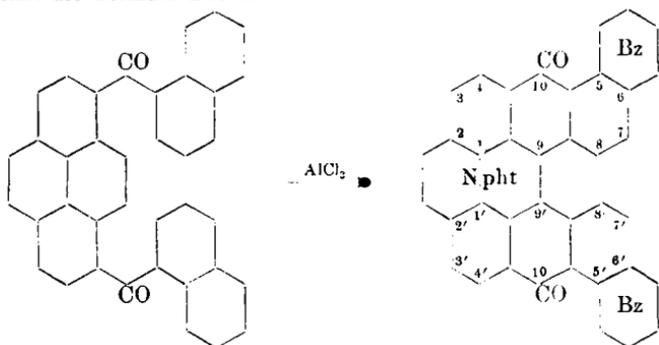
selben<sup>1)</sup> wirkt dabei als Substrat, auf dem sich die kleine Menge gebildeten Farbstoffs niederschlägt, und gibt diesen an heißes alkalisches Hydrosulfit ebenso schwer ab wie etwa gefärbte Baumwolle.

b) Versuche in der  $\beta$ -Naphthalinreihe.

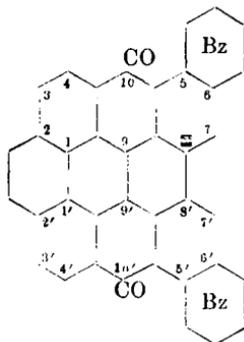
*3,8- und 3,10-Di- $\beta$ -naphthoypyren.*

Man versetzt 6 g Pyren in 90 ccm Schwefelkohlenstoff mit 11,4 g  $\beta$ -Naphthoylechlorid, fügt 9 g Aluminium-

<sup>1)</sup> 3,10-Di- $\alpha$ -naphthoypyren selbst unterliegt wahrscheinlich folgenden Veränderungen beim Verbacken mit Aluminiumchlorid, die wir aber nicht experimentell verfolgt haben. Es erfolgt zunächst die normale Benzanthronkondensation:



unter Bildung von 5,6,5',6'-Dibenz-1,9,1'9'-naphthodianthron und dieses wird durch weitere Wirkung des Aluminiumchlorids, wie das *meso*-Benzdianthron von Scholl und Mansfeld (Formel III) in *meso*-Naphthodianthron (Formel IV), in ein 5,6,5',6'-Dibenz-*meso*-anthradianthron



verwandelt.

chlorid dazu, läßt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und erhitzt dann 10 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden. Man gießt den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt den dunkelroten Kuchen mit verdünnter Salzsäure und kocht den gut ausgewaschenen Rückstand mit verdünnter Natronlauge aus. Das in guter Ausbeute entstandene, ziegelrote Rohprodukt kocht man mit  $\frac{1}{2}$  Liter Benzol, filtriert nötigenfalls und dampft das Filtrat auf etwa  $\frac{1}{4}$  seines ursprünglichen Volumens ein. Am nächsten Tage hat sich das schwerer lösliche

*3,8-Di- $\beta$ -naphthoylpyren* (Formel XIX)

zum größten Teile ausgeschieden und wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Xylol oder besser Nitrobenzol, das erste Mal mit wenig Tierkohle, gereinigt. Für die Analyse wurde es bei  $180^{\circ}$  getrocknet.

0,1042 g gaben 0,3396 CO<sub>2</sub> und 0,0427 H<sub>2</sub>O.

0,1263 g „ 0,4158 CO<sub>2</sub> „ 0,0516 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>38</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (510,18)	Gef.
C	89,38	88,89 89,79
H	4,35	4,59 4,57

Das Diketon bildet flache gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $289^{\circ}$  und ist in der Kälte schwer löslich in den gebräuchlichen Mitteln. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot. Es gibt bei längerem Kochen mit Phenylhydrazin ein in Alkohol fast unlösliches in gelben Blättchen krystallisierendes Hydrazon.

Aus der vom 3,8-Di- $\beta$ -naphthoylpyren abfiltrierten benzolischen Mutterlauge gewinnt man das

*3,10-Di- $\beta$ -naphthoylpyren* (Formel XXII),

indem man die Lösung mit Tierkohle kocht, filtriert und heiß mit 18 g Pikrinsäure in 80 ccm Benzol versetzt. Am nächsten Tage hat sich das Keton in Form seines Pikrates in orangegelben schlecht ausgebildeten Krystallen ausgeschieden.<sup>1)</sup> Da es, aus diesem Pikrat durch

<sup>1)</sup> Pyrenpikrat ist in Benzol leicht löslich.

Ammoniak frei gemacht und getrocknet (5 g), die zum Umkrystallisieren erforderliche Reinheit noch nicht be-  
 saß, sich z. B. aus heißem Eisessig als Öl ausschied,  
 wurde es von neuem in wenig kaltem Benzol gelöst,  
 wobei gegebenen Falles etwas des 3,8-Di- $\beta$ -naphtho-  
 pyrens ungelöst bleibt, und mit einer kalt gesättigten  
 benzolischen Lösung von 5 g Pikrinsäure versetzt. Am  
 nächsten Tage wurde von dem auskrystallisierten Pikrate  
 abgesaugt, dieses durch Ammoniak zersetzt und der  
 Rückstand wiederholt aus siedendem Eisessig umkry-  
 stallisiert. Gelbe Krystalle vom Schmelzp. 195,5—197.<sup>1)</sup>  
 Die Ausbeute ist geringer als an der isomeren 3,8-Ver-  
 bindung.

0,1041 g gaben 0,3415 CO<sub>2</sub> und 0,0394 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>38</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (510,18)	Gef.
C	89,38	89,47
H	4,35	4,24

*7,8,7',8'-Dibenzpyranthron* (Formel XX).

Eine fein zerriebene Mischung von 1 g 3,8-Di- $\beta$ -naph-  
 thoylpyren mit 8 g Aluminiumchlorid wird eine halbe  
 Stunde auf 145—155° erhitzt, der Kuchen mit verdünnter  
 Salzsäure zersetzt und das ausgewaschene und getrock-  
 nete braune Pulver mit viel Nitrobenzol ausgekocht.  
 Der Farbstoff löst sich sehr langsam und fällt beim  
 Einengen der Filtrate als undeutlich krystallinisches  
 braunes Pulver mit grünem Oberflächenglanz wieder aus.  
 Infolge des schwer entfernbaren Aschengehaltes von  
 etwa 1 Proz. gab die Elementaranalyse mit der Theorie  
 nur annähernd übereinstimmende Werte. Die färberis-  
 chen Eigenschaften lassen aber keinen Zweifel über  
 seine Natur. Er gibt, mit alkalisch gemachter Natrium-  
 hydrosulfidlösung erwärmt, ein fast unlösliches blaues  
 Küpensalz. Baumwolle färbt sich in der siedenden Sus-  
 pension langsam blau und nimmt an der Luft eine orange-

<sup>1)</sup> Bei Wiederholung des Versuches ist es uns nicht gelungen,  
 die Verbindung in reiner Form zu erhalten.

bis braunrote Farbe an. Der Ton ist etwas rötler als beim oben beschriebenen 5,6,5',6'-Dibenzpyranthron.

Wie in der  $\alpha$ -Naphthalinreihe, so gibt auch hier das niedriger schmelzende 3,10-Di- $\beta$ -naphthoylpyren infolge eines geringen nicht entfernbaren Gehaltes an 3,8-Di- $\beta$ -naphthoylpyren beim Verbacken mit Aluminiumchlorid eine entsprechend kleine Menge 7,8,7',8'-Dibenzpyranthron.

#### IV. Konstitution und Synthese des Violanthrons.

*4,4'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthyl* (Formel XXV).

Man gewinnt diese Verbindung, wenn man 2,5 g 1,1'-Binaphthyl mit 2,8 g Benzoylchlorid in 30 ccm Schwefelkohlenstoff löst, 3 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzufügt, das Ganze erst 11 Stunden sich selbst überläßt, dann 6 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, den Schwefelkohlenstoff abgießt und den rotbraunen Sirup in üblicher Weise mit verdünnter Salzsäure und Wasserdampf behandelt. Das zurückbleibende braungelbe Harz wird, nachdem die Salzsäure abgegossen und mit Salzsäure nachgewaschen worden ist, noch mit verdünnter siedender Natronlauge nachbehandelt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde und liefert ein hellgelbes Pulver, schmilzt unter Wasser zusammen, ist schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht löslich in den meisten anderen organischen Mitteln, ließ sich aber nicht zum Krystallisieren bringen. Verdünnte Lösungen zeigen *leuchtende grüne Fluorescenz*. Es ist daher wahrscheinlich, daß das Produkt kleine Mengen *Dibenzoylperylen*<sup>1)</sup> oder *Bibenzanthronyl* enthält, wodurch es auch am Krystallisieren gehindert wird.

Für die Analyse wurde es aus Eisessiglösung durch Wasser gefällt und bei 110° getrocknet.

0,1441 g gaben 0,4682 CO<sub>2</sub> und 0,0651 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	88,31	88,61
H	4,80	5,05

<sup>1)</sup> Scholl, Seer u. Weitzenböck, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2208 (1910).

Der Beweis für die angenommene Stellung der Benzoyl- wird in einer besonderen Mitteilung erbracht werden.

Bei den Versuchen zur

*Umwandlung des*

*4,4'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthyls in Violanthron* (Formel XXVI)

durch Verbacken mit Aluminiumchlorid hat sich gezeigt, daß es zur Vermeidung der Bildung höher kondensierter Produkte sich empfiehlt, mit der Temperatur nicht so hoch zu gehen wie bei der Darstellung des Benzanthrons und seiner einfachen Derivate. Man erhitzt ein inniges Gemisch von 1 Tl. (16 g) Dibenzoylbinaphthyl mit 8 Tln. Aluminiumchlorid  $8\frac{1}{2}$  Stunden auf  $95-100^{\circ}$ , zersetzt den schwarzen Kuchen mit verdünnter Salzsäure, wäscht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, zieht ihn zuerst mit siedendem Alkohol, dann mit kaltem Xylol aus (mit Xylol zum Sieden erhitzen und erkalten lassen), und krystallisiert das Ungelöste wiederholt aus siedendem Nitrobenzol. Die Ausscheidung wird erst das dritte Mal deutlich krystallinisch.

	Isoviolanthron	Violanthron	Farbstoff aus Dibenzoylbinaphthyl
Aussehen der krystallisierten Substanz	grüner Oberflächenglanz	blauschwarz	blauschwarz
Lösung in Nitrobenzol	rotviolett, gelbrote Fluorescenz	blau, rotbraune Fluorescenz	blau, rotbraune Fluorescenz
Lösung in Vitriolöl	grün	blauviolett	blauviolett
Fällung aus Vitriolöl durch Wasser	blauviolett	rotviolett	rotviolett
Hydrosulfitküpe	küpt schwer, kornblumenblau mit roter Fluorescenz	küpt leicht, rotviolett mit roter Fluorescenz	küpt leicht, rotviolett mit roter Fluorescenz

0,1415 g gaben 0,4651 CO<sub>2</sub> und 0,0436 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>34</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	89,45	89,64
H	3,53	3,45

Die Elementaranalyse einerseits, der Vergleich des Farbstoffs mit reinstem uns von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik freundlichst zur Verfügung gestellten krystallisiertem *Violanthron* und *Isoviolanthron* andererseits, lassen *keinen Zweifel an seiner Identität mit Violanthron*.

### V. Versuche mit $\alpha$ -Furyl-1-naphthylketon.

Ein Produkt, das wohl in der Hauptsache bestand aus

*$\alpha$ -Furyl-1-naphthylketon*, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O( $\alpha$ ).CO.(1)C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>,

das mit den Kennzeichen vollkommener Reinheit zu erhalten aber nicht gelang, haben wir auf folgendem Wege dargestellt. In eine Lösung von 8 g Naphthalin und 8 g Brenzschleimsäurechlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 9 g gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen, das Gemisch zuerst 12 Stunden sich selbst überlassen, dann 9 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Der Schwefelkohlenstoff wurde von dem braunen öligen Reaktionsprodukte abgegossen, dieses in üblicher Weise aufgearbeitet und das Keton schließlich aus alkalischer Flüssigkeit mit Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand destillierte unter gewöhnlichem Druck in der Hauptsache von 360—365° und gab ein zähflüssiges Destillat, das auf keine Weise zum Krystallisieren zu bringen war, vielleicht infolge der Beimengung von etwas  $\alpha$ -Furyl-2-naphthylketon. Nach der Analyse bestand es jedenfalls im wesentlichen aus *Furylnaphthylketon*.

0,1816 g gaben 0,5365 CO<sub>2</sub> und 0,0738 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	81,05	80,57
H	4,54	4,55

Versuche, ein p-Nitrophenylhydrazon des Ketons darzustellen, waren ohne Erfolg. Beim Zusammenbacken

mit Aluminiumchlorid lieferte das Keton ein festes, braunes, nicht krystallisierbares Produkt, aus dem wir keine einheitlichen Verbindungen herausholen konnten.

## VI. Versuche in der Reihe des Thiophanthrens.

### 1. 3,4-Benzthiophanthron-8 aus $\alpha$ -Thienyl-1-naphthylketon.

Von den beiden in Betracht kommenden Wegen für die Darstellung von

#### *$\alpha$ -Thienyl-1-naphthylketon ( $\alpha$ -Thienyl-1-naphthalin),*

— Thiophen und 1-Naphthoylchlorid oder Naphthalin und  $\alpha$ -Thiophencarbonsäurechlorid — wählten wir, wohl nicht ganz zweckmäßig<sup>1)</sup> den letzteren und brachten 7,3 g  $\alpha$ -Thiophencarbonsäurechlorid<sup>2)</sup> mit 6,4 g Naphthalin in 50 ccm Schwefelkohlenstoff mit 7 g Aluminiumchlorid zur Reaktion, indem wir die Mischung zunächst 12 Stunden sich selbst überließen, dann 10 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzen. Man gießt den Schwefelkohlenstoff von der in schönen Krystallen ausgeschiedenen Aluminiumdoppelverbindung ab, zersetzt letztere mit Salzsäure, behandelt mit Wasserdampf und nimmt das nicht flüchtige Öl aus alkalischer Flüssigkeit mit Äther auf. Durch fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem Druck erhält man das Keton als ein bei 383° (unkorr.) siedendes Öl, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Es löst sich leicht in heißem Methylalkohol und krystallisiert daraus in fast farblosen derben Nadeln vom Schmelzp. 68—69°. Ausbente an reinem Keton 7—9 g. Hat man erst einmal das Keton in krystallinischer Form, so erübrigt sich bei weiteren Darstellungen die Destillation. Man kann dann das rohe Keton durch

<sup>1)</sup> Vgl. V. Meyer, die Thiophengruppe (Braunschweig 1888), S. 167 und betr. Konstitution der fraglichen Ketone S. 156 u. 170.

<sup>2)</sup> Peter, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 542 (1885). Wir stellten das Chlorid nach der bequemeren Methode für Säurechloride von Hans Meyer, Monatsh. 22, 109 (1901) dar.

Impfen leicht zum Erstarren bringen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orange.

0,2053 g gaben 0,5678 CO<sub>2</sub> und 0,0797 H<sub>2</sub>O.

0,2170 g „ 0,2096 BaSO<sub>4</sub>.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> OS	Gef.
C	75,59	75,43
H	4,23	4,34
S	13,46	13,27

Für die Umwandlung in

*3,4-Benzthiophanthron-8* (Formel XXVIII) .

erhitzten wir das  $\alpha$ -Thienyl-1-naphthylketon mit 4 Tln. Aluminiumchlorid 10 Minuten auf 140—144° (ins heiße Bad einfahren) und erhielten durch Zersetzen des Kuchens mit verdünnter Salzsäure und Auswaschen des Rückstands mit Alkohol und Äther einen braunen Körper, der zunächst durch wiederholtes Lösen in Chloroform, Behandeln der Lösung mit Tierkohle und Ausfällen durch Ligroin gereinigt wurde. Aus siedender xylolischer Lösung scheidet er sich beim Erkalten als braunes Pulver aus und kann durch öftere Wiederholung dieses Vorganges kristallinisch erhalten werden.

0,1288 g gaben 0,3583 CO<sub>2</sub> und 0,0444 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> OS	Gef.
C	76,23	75,87
H	3,41	3,86

Trotz der ziemlich gut stimmenden Analysenwerte ist der Körper wahrscheinlich nicht einheitlich. Er beginnt bei 210° zu sintern, ist aber bei 250° noch nicht geschmolzen. In Vitriolöl löst er sich mit rotbrauner Farbe.

Durch Verschmelzen des Produktes mit alkoholischem Kali erhält man einen Küpenfarbstoff, der aus violetter Hydrosulfitküpe auf ungebeizter Baumwolle Färbungen erzeugt, die an der Luft in graugrün übergehen. Der Farbstoff ist vermutlich die dem Violanthron entsprechende Verbindung der Formel C<sub>30</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

2. Pyrthiophanthron aus 3,8-Di- $\alpha$ -thenoylpyren.*3,8- und 3,10-Di- $\alpha$ -thenoylpyren.*

Eine Lösung von 4 g Pyren und 6 g  $\alpha$ -Thiophen-carbonsäurechlorid in 120 ccm Schwefelkohlenstoff wurde mit 6 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt, die Mischung zuerst 12 Stunden sich selbst überlassen, dann  $6\frac{1}{2}$  Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Schwefelkohlenstoff abgegossen und das dunkelrote Harz zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Der Rückstand wurde nach dem Erkalten gepulvert und mehrmals mit viel siedendem Methylalkohol ausgezogen. Ungelöst blieb in einer Ausbeute von 4 g das

*3,8-Di- $\alpha$ -thenoylpyren* (Formel XXIX).

Es krystallisiert aus siedendem Xylol, worin es schwer löslich ist, in gelben kleinen lanzettförmigen, vielfach sternförmig angeordneten Blättchen (Ausbeute 1,2 g reine Substanz), löst sich in Vitriolöl mit roter Farbe und schmilzt bei 278—279°.

0,1109 g gaben 0,3001 CO<sub>2</sub> und 0,0384 H<sub>2</sub>O.

0,1022 g „ 0,1136 BaSO<sub>4</sub>.

	Ber. für C <sub>26</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Gef.
C	73,89	73,80
H	3,34	3,87
S	15,19	15,26

Aus den methylalkoholischen Auszügen scheidet sich das isomere

*3,10-Di- $\alpha$ -thenoylpyren* (Formel XXXI)

zum Teil beim Erkalten, zum Teil beim Einengen der Lösung in einer Gesamtausbeute von 3,1 g aus. Es wurde durch fünfmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig mit Tierkohle rein erhalten (Ausbeute nur 0,3 g), bildet dann kleine gelbe Krystallblätter vom Schmelzpt. 191 bis 192° und löst sich in Vitriolöl mit derselben roten Farbe wie das 3,8-Di- $\alpha$ -thenoylpyren.

0,1066 g gaben 0,2897 CO<sub>2</sub> und 0,0334 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>26</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Gef.
C	73,89	74,12
H	3,34	3,50

Für die Kondensation zum

*Pyrthiophanthron* (Formel XXX)

wurde das 3,8-Di- $\alpha$ -thenoylpyren mit 8 Tln. Aluminiumchlorid eine Stunde auf 150—158° erhitzt (ins heiße Bad einfahren). Der schwarze Kuchen wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt, der Rückstand erst mit Alkohol ausgekocht, dann mit Hydrosulfit und Natronlauge ausgeküpt, und das aus der Küpe durch Luft ausgeschiedene Produkt zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Rotbraune mikroskopische Nadeln. Ausbeute aus 1 g Keton 0,2 g reiner Farbstoff.

0,0989 g gaben 0,2709 CO<sub>2</sub> und 0,0261 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>26</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Gef.
C	74,61	74,70
H	2,41	2,95

Der Farbstoff löst sich in Vitriolöl blau wie Pyranthron. Seine Küpe ist im durchfallenden Lichte kirschrot, im auffallenden violettstichig und zeigt starke braune Fluorescenz. Die Anfärbung ist rot und geht an der Luft in braunrot über.

Unter den gleichen Bedingungen erhält man durch Verbacken mit Aluminiumchlorid auch einen

*Küpenfarbstoff aus 3,10-Di- $\alpha$ -thenoylpyren.*

(Formeln XXXI und XXXII).

Er ist braun, seine Küpe blauviolett und von geringerer Verwandtschaft zu ungebeizter Baumwolle wie der vorbeschriebene. Die Ausfärbungen werden an der Luft hellbraun. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist rotviolett.