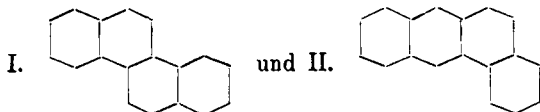


## 218. Roland Scholl und Christian Seer: Identität von Graebes Isochrysofluoren mit Dihydro-benzanthren.

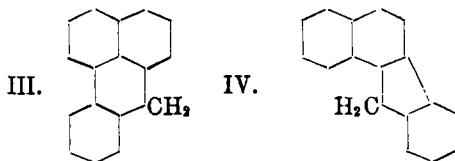
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 16. Mai 1911.)

Im Laufe seiner Untersuchungen über die Konstitution des Chrysens hat Graebe<sup>1)</sup> auch versucht, das sich vom Chrysen herleitende Chrysofluoren vom Schmp. 187—188° durch pyrogene Synthese aus  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin zu gewinnen, erhielt aber statt dessen einen neuen Kohlenwasserstoff,  $C_{17}H_{12}$ , vom Schmp. 76° und nannte denselben Isochrysofluoren. Aus der unmittelbar darauf von ihm ausgeführten, aber wohl der Nachprüfung bedürftigen, pyrogenen Synthese des Chrysofluorens aus  $\beta$ -Benzyl-naphthalin glaubte er schließen zu müssen, daß von den damals für Chrysen in Betracht kommenden Formeln



die zweite bevorzugt werden müsse. Dieser Schluß war für die Frage nach der Konstitution des Isochrysofluorens insofern von Bedeutung, als dieses nunmehr nach einer der beiden Formeln



zusammengesetzt sein konnte, zwischen denen sich einstweilen eine Entscheidung nicht treffen ließ.

Nachdem dann E. Bamberger und Chattaway<sup>2)</sup> das Chrysen auf  $\beta$ -Phenyl-naphthalin zurückgeführt, Graebe<sup>3)</sup> das Chrysoketon aus *o*-Aminophenyl- $\alpha$ -naphthylketon synthetisiert hatte und damit die Frage nach der Konstitution des Chrysens im Sinne von Formel I entschieden war, hätte man sich ohne weiteres für Formel III des Isochrysofluorens entscheiden dürfen. Danach wäre Isochrysofluoren identisch gewesen mit dem bei der Zinkstaubdestillation von Benzanthron entstehenden, in der vorangehenden Mitteilung von Bally und Scholl beschriebenen Benzanthron, und sein von Graebe erhaltenes rotes Oxydationsprodukt mit Benzanthron. Dieser Annahme standen

<sup>1)</sup> B. 27, 953 [1894].

<sup>2)</sup> B. 26, 1745 [1893].

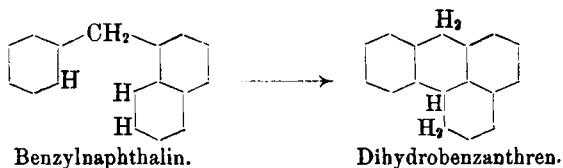
<sup>3)</sup> B. 29, 827 [1896].

aber entgegen einmal die Verschiedenheit in den Schmelzpunkten von Isochrysofluoren (nach Graebe 76°) und Benzanthren (84°) und weiterhin der Unterschied in der Farbe des Graebeschen Oxydationsproduktes (rot) und des Benzanthrone (gelb). Wir sahen uns dadurch veranlaßt, die Angaben über Isochrysofluoren nachzuprüfen und haben dabei Folgendes festgestellt.

Die nach Graebes Angaben durch Pyrogenese aus  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin entstehende Verbindung schmilzt in gereinigtem Zustande weder bei 76° (>Isochrysofluoren<), noch bei 84° (Benzanthren), sondern bei 79–80°. Sie hat merkwürdigerweise gar nicht die Zusammensetzung  $C_{17}H_{12}$ , sondern  $C_{17}H_{14}$ . Daß Graebe auf die Formel  $C_{17}H_{12}$  stimmende Analysenwerte fand, ist darauf zurückzuführen, daß der Körper an der Luft oxydiert wird, was Graebe nach dem damaligen Stande unserer Kenntnisse nicht vermuten konnte.

Die nähere Untersuchung zeigte nun, daß die Verbindung nichts anderes ist, als das in der vorangegangenen Mitteilung beschriebene Dihydro-benzanthren (Schmp. 81°), das an der Luft in festem Zustande langsam, in gelöstem Zustande ziemlich rasch zu Benzanthren oxydiert wird. Graebes Isochrysofluoren-pikrat erwies sich in der Tat als identisch mit Dihydrobenzanthren-pikrat. Der daraus erhaltene Kohlenwasserstoff war aber in dem Zustande, in welchem ihn Graebe der Analyse unterwarf, ein unreines Benzanthren, der rote Körper, den er daraus durch Oxydation erhielt, wahrscheinlich eine stark verunreinigte Mischung von Benzanthren mit Anthrachinon-1-carbonsäure<sup>1)</sup>.

Bei der pyrogenen Synthese des Dihydrobenzanthrone aus  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin bleibt somit im Gegensatz zu dem sonst üblichen Verlaufe solcher Reaktionen die Zusammensetzung des Ausgangsmateriales unverändert, es tritt lediglich intramolekulare Wanderung eines Wasserstoffatoms ein:



Daneben entsteht Naphthalin.

#### Umwandlung von $\alpha$ -Benzyl-naphthalin in Dihydro-benzanthren (>Isochrysofluoren<).

20 g  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin wurden im Verbrennungsrohr aus einem Schiffchen in Portionen von 2–3 g unter Durchleiten von Kohlen-

<sup>1)</sup> Siehe die vorangehende Mitteilung.

dioxyd über eine 50 cm lange Schicht glühender Bimssteinstücke destilliert. Das in einer Vorlage gesammelte Reaktionsprodukt wurde der fraktionierten Destillation im Kohlendioxyd-Strom unterworfen.

- I. Fraktion bis 320°; besteht im wesentlichen aus *Naphthalin* (aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 78—79°).
- II. Fraktion 320—360°: unverändertes *α-Benzyl-naphthalin*.
- III. Fraktion 360—380°: »*Isochrysofluoren*«.

Die dritte Fraktion, ein goldgelbes, grün fluorescierendes Öl, wurde in Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung heiß mit einem Überschuß von 5-prozentiger alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Beim Erkalten krystallisiert das *Dihydrobenzanthren-pikrat* (»*Isochrysofluoren-pikrat*«) in orangefarbenen Kryställchen aus (Ausbeute 3.7 g), die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den von Graebe angegebenen Schmelzpunkt von 122.5° zeigen. Der Mischschmelzpunkt dieses Pikrats mit dem in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen reinen Dihydrobenzanthren-pikrat (aus Benzanthron) vom Schmp. 125° lag bei 122—123°.

Das Pikrat vom Schmp. 122.5° wurde mit Ammoniakwasser zersetzt und der Kohlenwasserstoff auf dem Filter mit Wasser gewaschen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt der Kohlenwasserstoff bei 79—80°. Mischschmelzpunkt mit reinem Dihydrobenzanthren aus Benzanthron 79—80°; Mischschmelzpunkt mit Benzanthren 63—65°. Für die Analyse wurde der Kohlenwasserstoff im Vakuum getrocknet.

0.1134 g Sbst.: 0.3874 g CO<sub>2</sub>, 0.0654 g H<sub>2</sub>O. — 0.2175 g Sbst.: 0.7433 g CO<sub>2</sub>, 0.1258 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 93.53, H 6.47.  
Gef. » 93.16, 93.20, » 6.45, 6.47.

Der Kohlenwasserstoff krystallisiert aus Alkohol in langen, gelben, meist blütenförmig angeordneten Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich erst allmählich unter schwacher Schwefeldioxyd-Entwicklung. Die Farbe und Fluorescenz der Lösung ist dann die gleiche wie bei Benzanthren. Auch in diesen Eigenschaften stimmt er überein mit dem durch Reduktion von Benzanthron erhaltenen *Dihydrobenzanthren*. Bei allen vorstehend beschriebenen Versuchen wurden Gefäße und Filter vor dem Gebrauche mit Kohlendioxyd gefüllt.

Wird der Kohlenwasserstoff (0.1 g) in der durch Fällen aus konzentrierter Schwefelsäure durch Wasser erhaltenen Suspension 10 Minuten mit Kaliumbichromat (0.2 g) gekocht, nach dem Erkalten von

den braunen Flocken abfiltriert, diese zur Entfernung anhaftenden Öles rasch mit wenig Alkohol gewaschen und der Rückstand mit Ätzkali verschmolzen, so erhält man Violanthron. Diese Reaktion ist charakteristisch für den Nachweis von *Benzanthron*<sup>1)</sup>.

**219. Walter Madelung: Über *holo-* und *meri-chinoide* Salze des Benzidins. Erwiderung auf die Entgegnung des Hrn. Piccard.**

(Eingegangen am 17. Mai 1911.)

Hr. Piccard versucht in einer in diesen Berichten erschienenen Entgegnung<sup>2)</sup> den von mir kürzlich in einer Mitteilung dieser Berichte<sup>3)</sup> gebrachten Nachweis der Existenzfähigkeit stark gefärbter *holo-chinoider* Imoniumsalze des Benzidins als unhaltbar darzustellen.

Ich kann mir die Ausführungen Piccards nur aus einer zu flüchtigen Lektüre meiner Mitteilung erklären, denn tatsächlich ist alles, was ich zur Widerlegung seiner Einwände derselben anführen muß, schon in dieser enthalten.

Hr. Piccard wirft mir zunächst vor, ich hätte übersehen, daß das zur Oxydation angewandte Brom nicht nur oxydierend, sondern auch substituierend wirke. Die Annahme des Eintretens von Substitution ist nun a priori durchaus naheliegend. So erklären z. B. auch Roesler und Glasmann<sup>4)</sup> ihre von mir erwähnten Befunde mit einer Substitution durch Jod. Ein Übersehen dieser Möglichkeit war also in meinem Falle wohl ausgeschlossen. Tatsächlich findet eben bei Zimmertemperatur unter den von mir angegebenen Bedingungen — neutrale Reaktion der wäßrigen Lösung bzw. Suspension — in keinem Falle Substitution statt, worauf ich glaube deutlich genug hingewiesen zu haben, denn auf diesem Umstande beruht ja gerade die von mir hervorgehobene Anwendbarkeit der Reaktion für analytische Zwecke. Wenn man z. B. zu einer Suspension des Bromids Jodkalium und dann Salzsäure hinzufügt, so wird eine der vorher zur Bildung des Niederschlages angewandten Menge Brom äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt, woraus hervorgeht, daß das Brom nicht substituiert haben kann.

Piccards Methode der Titration mit Zinnchlorür bis zum Verschwinden der blauen Farbe kann ich schon wegen der dabei erfolgenden Bildung freier Säure nicht als brauchbar anerkennen. Vermutlich hätte Piccard mit den meinigen übereinstimmende Resultate erhalten, wenn er sich nicht mit dem Verschwinden der blauen Farbe begnügt hätte, sondern den Oxydationswert festgestellt hätte.

<sup>1)</sup> Bally, B. 38, 194 [1905].

<sup>2)</sup> B. 44, 959 [1911].

<sup>3)</sup> B. 44, 626 [1911].

<sup>4)</sup> Ch. Z. 1903, 986.