

Über die bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons entstehenden Kohlenwasserstoffe.

III. Mitteilung: Notiz über Violanthren und Isoviolanthren.

Von

A. Zinke und R. Ott.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der
Universität Graz.

(Eingelangt am 21. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Die schon lange bekannten Küpenfarbstoffe Violanthron und Isoviolanthron wurden erstmalig von *R. Scholl*¹ und *K. Meyer* mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu Hydro-Verbindungen reduziert und diese durch Destillieren über erhitzte Kupferspäne dehydriert. Die hierdurch erhaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe nannte *Scholl* Violanthren (I) bzw. Isoviolanthren (II). *E. Clar*² benützte später die schon von *A. Zinke*³ und *Mitarbeitern* bei Perylenabkömmlingen angewandte Zinkstaubschmelze zur Reduktion der beiden Farbstoffe und gewann so die genannten Kohlenwasserstoffe angeblich in einer Ausbeute von etwa 85%. Isoviolanthren erhielten *Zinke*⁴ und *Mitarbeiter* auch bei der Reduktion eines grünen Perylenfarbstoffes nach dem Verfahren von *Scholl*. Vor kurzem konnten wir zeigen⁵, daß sich bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons ebenfalls geringe Mengen von Violanthren und Spuren von Isoviolanthren bilden.

Durch diese Bildungsweise sind experimentelle Beziehungen zwischen den genannten Kohlenwasserstoffen und Benzanthron bzw. Perylen gegeben. *E. Clar*⁶ faßt sie als Dibenz-peropyrene auf. Mit Peropyren bezeichnet er eine Verbindung der Formel III, die das Perylen- und Pyrengerüst enthält. Um dies zum Ausdruck zu bringen, nennt er den Kohlenwasserstoff Peropyren, eine Bezeichnung, die unseres Erachtens den erstrebten Zweck nicht erfüllt, denn unter der Vorsilbe Pero wird man wohl kaum das Perylen vermuten. Wenn man schon die Zahl überflüssiger Namen vermehren will, wäre

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1229 (1934).

² Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1645 (1939).

³ E. P. 199401; Chem. Zbl. **1924 I**, 1869; Mh. Chem. **67**, 196 (1936).

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 624 (1936).

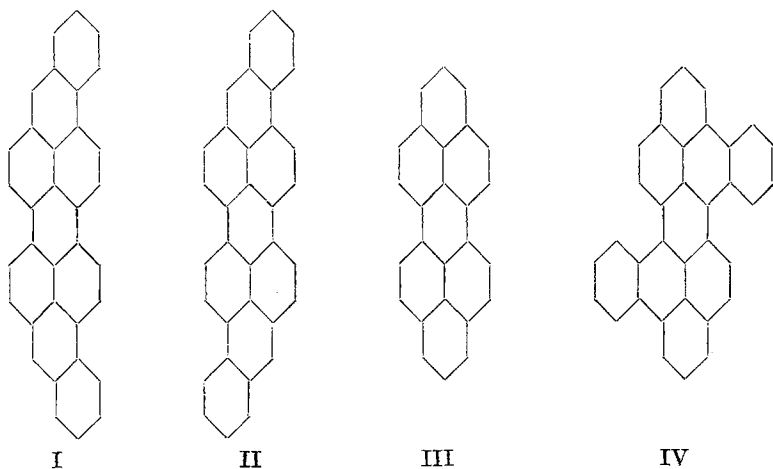
⁵ *A. Zinke* und *R. Ott*, Mh. Chem. **81**, 1137 (1950).

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 458 (1943).

vielleicht die Bezeichnung Perypyren oder eine Ableitung vom peri-Naphtinden zweckmäßiger.

Obwohl Violanthren und Isoviolanthren schon längere Zeit bekannt sind, fehlen genauere Angaben ihrer Eigenschaften. Nach *Clar*⁶ ist Violanthren hellrot gefärbt, sein Schmp. im evakuierten Röhrchen liegt bei 478°; es soll auch beträchtlich besser löslich sein als Isoviolanthren. Letzteres ist nach *Clar* von dunkelroter Farbe und schmilzt im evakuierten Röhrchen bei 510°.

Wir haben Violanthren aus einem reinen, kristallisierten Violanthron der B. A. S. F., das der eine von uns vor vielen Jahren von Prof. Dr. *Scholl* erhielt, dargestellt. Als Ausgangsmaterial für Isoviolanthren benutzten wir ein nach *A. Zinke*⁷ und *Mitarbeiter* über 3,9-Dibenzoylperypylen gewonnenes Isoviolanthron. Die Zinkstaubschmelze dieser beiden Küpenfarbstoffe lieferte die Kohlenwasserstoffe in sehr reiner Form, jedoch sind die Ausbeuten wesentlich geringer als *Clar*² angibt. Sie betragen nicht etwa 85%, sondern nur etwa 35%.



In nachstehender Tabelle (S. 725) sind einige Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe verzeichnet.

Die Schmelzpunkte bestimmten wir mit dem von *E. Schwinger*⁸ beschriebenen Apparat, wobei wir als Badflüssigkeit ein Gemisch von Kalium- und Natriumsalpeter verwendeten. Violanthren schmilzt erheb-

⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 323, 330, 799, 2222 (1925).

⁸ Mh. Chem. 84, 977 (1913); mit Hilfe dieses Apparates konnten wir nun auch den Schmp. des Periflanthens (Quaterry lens) [Mh. Chem. 82, 384 (1951)] bestimmen. Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate schmelzen bei 516° (unkorr.); auch ihre Mischschmp. liegen bei der gleichen Temp.

	Violanthren		Isoviolanthren	
	Farbe	Fluoreszenz	Farbe	Fluoreszenz
Durch Sublimation erhaltene Plättchen ..	gelbstichig granatrot	—	granatrot	—
Lösung in Benzol und Homologen, Dekalin, Paraffinöl.....	kaum löslich, schwach gelb	intensiv, grün	kaum löslich; schwach rosa	intensiv, grün
Lösung in Nitrobenzol	etwas löslich; goldgelb	rot, schwach	etwas löslich; goldgelb	ohne
Lösung in Chinolin ...	etwas löslich, rotgelb	intensiv, grün	etwas löslich, gelbrot	intensiv; gelbstichig grün
Lösung in konz. Schwefelsäure	blau	—	blau	—
nach Stehen oder Erwärmen	blautichig grün	—	gelbgrün	—

lich höher als *Clar* angegeben hat; beim Erhitzen im evakuierten Röhrchen färbt es sich ab etwa 370° dunkler, beginnt zu sublimieren und schmilzt bei 498 bis 501° (unkorr.). Der Mischschmp. mit dem bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons erhaltenen Violanthren⁵ liegt bei der gleichen Temperatur. Den Schmp. des Isoviolanthrens fanden wir gleich wie *Clar* bei 510 bis 511°, jedoch dunkelt auch diese Substanz ab etwa 370° und sublimiert später.

Wie aus der obigen Zusammenstellung zu ersehen ist, zeigen die beiden Kohlenwasserstoffe geringe, aber doch deutliche Unterschiede in ihren Eigenschaften. Die Lösungen des Isoviolanthrens in organischen Mitteln sind rotstichiger gefärbt. Das sichtbare Spektrum einer Lösung dieses Kohlenwasserstoffs in Paraffinöl oder Nitrobenzol weist um eine Bande im Grün mehr auf als das des Violanthrens.

Die Lösungen beider Kohlenwasserstoffe in Benzol und Homologen, Anilin, Chinolin, Dekalin, in Benzinen und Paraffinöl fluoreszieren außerordentlich stark grün. Die intensive, auch praktisch verwertete⁹ Fluoreszenz der Lösungen von Reduktionsprodukten des Benzanthrons beruht sicherlich auf ihrem Gehalt an Violanthren bzw. Isoviolanthren.

Setzt man Lösungen von Violanthren bzw. Isoviolanthren dem Sonnenlicht aus, so verfärben sie sich schon nach wenigen Tagen. Besonders deutlich zeigt sich die Erscheinung bei Verwendung von Nitro-

⁹ I. G. Farbenindustrie AG., DRP. 634329 (1934); Chem. Zbl. 1936 I, 1312. — E. I. du Pont de Nemours & Co., A. P. 2073622; Chem. Zbl. 1937 II, 864.

benzol. Die ursprünglich goldgelbe Farbe geht nach etwa 20tägigem Belichten in ein Blau (Violanthren) bzw. Violettblau (Isoviolanthren) über. Außerdem tritt starke rote Fluoreszenz auf.

Zur Isolierung der Reaktionsprodukte wurden Lösungen der Kohlenwasserstoffe (je 0,05 g in je 300 ccm Nitrobenzol), die etwa 4 Wochen der Junisonne ausgesetzt waren, mit Wasserdampf destilliert. Die dunkelvioletten, mit Alkohol angeteigten Rückstände wurden mit 100 ccm 1,5%iger Natronlauge unter Zusatz von 20 ccm Alkohol mit 0,3 g Natriumhydrosulfit in der Hitze verküpt. Das aus dem Violanthren erhaltene Produkt küpte violett mit roter Fluoreszenz, das aus Isoviolanthren entstandene blau mit roter Fluoreszenz. Die Rohprodukte küpen vollständig. Durch Ausblasen der violetten Küpe erhielten wir einen in konz. Schwefelsäure violett löslichen, aus der Küpe des Isoviolanthrenproduktes einen im gleichen Mittel blau löslichen Farbstoff. Die beiden Verbindungen gleichen dem Violanthron bzw. Isoviolanthron, jedoch unterscheiden sich die Lösungen in Nitrobenzol etwas in den Farbtönen.

Beim Ausblasen von Küpen der gereinigten Produkte zeigen sich deutliche Unterschiede. Aus der violetten, dunkelrot fluoreszierenden und violett schäumenden Küpe des Violanthrenproduktes fällt der Farbstoff in violettstichig blauen Flocken aus. Die Küpe des Isoviolanthrenproduktes ist blau mit schwacher roter Fluoreszenz, schäumt blau, beim Ausblasen scheiden sich violette Flocken ab. Auch hierin gleichen die beiden Produkte dem Violanthron bzw. Isoviolanthron, sie sind jedenfalls mit diesen identisch. Ihre Entstehung beim Belichten der Lösungen der Kohlenwasserstoffe ist durch eine photochemische Oxydation bedingt. Die Lichtempfindlichkeit des Benzanthrens ist demnach auch bei diesen Dibenzanthrenen noch vorhanden, während sie, wie wir durch einen Parallelversuch feststellen konnten, dem isomeren Kohlenwasserstoff IV¹⁰ fehlt. Vielleicht ist dieses unterschiedliche Verhalten dadurch bedingt, daß im Violanthren bzw. Isoviolanthren die reaktionsfähigen 10-Stellungen des Benzanthrens unbesetzt, hingegen bei IV zur Ringverknüpfung verbraucht sind.

¹⁰ In der II. Mitteilung dieser Reihe [Mh. Chem. 81, 1137 (1950)] ist der Schmp. dieser Verbindung irrtümlich mit 348° (korr.) statt 341,5 bis 342,5° (korr.) [Mh. Chem. 81, 878 (1950)] angegeben.