

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

1. Versuche zur Darstellung von Diphtaloylcarbazolen

Neovius, Werner

1908

[urn:nbn:de:bsz:31-276198](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276198)

III, 132

Neovius, Werner
(1908)

(TH2228)

- I. Versuche zur Darstellung
von Diphtaloylcarbazonen.
- II. Ueber zwei neue Reduktions-
produkte des Flavanthrens.

Dipl.-Ing. Werner Neovius.

III. 132.

- I. Versuche zur Darstellung von Diphtaloylcarbazolen.
II. Ueber zwei neue Reduktionsprodukte des Flavanthrens.

VON DER
GROSSHERZOGLICHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE „FRIDERICIANA“
ZU
KARLSRUHE

GENEHMIGTE
DISSERTATION

ZUR
ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTOR-INGENIEURS

VORGELEGT VON
Dipl. Ing. WERNER NEOVIUS
AUS ST. PETERSBURG.

REFERENT: GEHEIMERAT PROF. DR. C. ENGLER.
KORREFERENT: GEH. HOFRAT PROF. DR. H. BUNTE.

1948. S. 156

HELSINGFORS,
J. SIMELII ERBEN BUCHDRUCKEREI-AKTIENGESELLSCHAFT,
1908.

Bibl. Techn. Hochschule
Archiv der Hochschulschriften



Meinem vaterlichen Freunde
in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des

Herrn Professor Dr. R. Scholl

im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule „Fridericiana“ zu Karlsruhe ausgeführt.

Diesem meinen hochverehrten Lehrer spreche ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank für sein stetes wohlwollendes Interesse an meiner Arbeit aus.

Helsingfors, im Mai 1908.

WERNER NEOVIUS.

Inhaltsverzeichnis.

I. Versuche zur Darstellung von Diphtaloylcarbazonen.

		Seite.
A.	Theoretischer Teil und Ueberblick	3
B.	Experimenteller Teil	14
1) <i>Versuche zur Synthese des β-Dianthrachinonyls.</i>		
a.	Durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Diphenyl.	
a)	Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Diphenyl unter Verwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel und Verarbeitung der entstandenen Phenylbenzoyl-o-benzoesäure auf β -Phenylanthrachinon, Phenylbenzyl-o-benzoesäure, β -Phenylanthracendihydrür, β -Phenylanthranol und andere nicht näher definierte Verbindungen. Phenylbenzoyl-o-benzoesäure	15
	Kondensation mit Phenylbenzoyl-o-benzoesäure. β -Phenylanthrachinon	17
	Reduktion der Phenylbenzoyl-o-benzoesäure	18
	Phenylbenzyl-o-benzoesäure	19
	β -Phenylanthracendihydrür	20
	Kondensationsversuche mit Phenylbenzyl-o-benzoesäure	21
	β -Phenylanthranol	22
	β -Phenylanthrachinon aus β -Phenylanthranol	23
	Diphenyldianthron	24
	Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Phenylbenzoyl-o-benzoesäure in Nitrobenzollösung	25
	Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Phenylbenzyl-o-benzoesäure	26
β)	Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Diphenyl unter Verwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel	27
γ)	Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Diphenyl unter Verwendung von Phtalsäureanhydrid als Lösungsmittel	29
	Bildung von Bi-Diphenylphtalid	29
δ)	Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Diphenyl ohne Lösungsmittel, durch Zusammenbacken und Verarbeitung der entstandenen Diphenyl-diphtaloylsäure auf Phtaloyldiphenylphtaloylsäure und β -Dianthrachinonyl 4,4'-Diphenyldiphtaloylsäure	30
	3,4-Phtaloyl-diphenyl-phtaloylsäure	32
	β -Dianthrachinonyl	33

VIII

b.	Versuche zur Darstellung des β -Dianthrachinonyls aus β -Jodanthrachinon.	
	β -Jodanthrachinon	34
	Kupferschmelze des β -Jodanthrachinons	35
2)	Nitrierung und Amidierung des Dianthrachinonyls	36
3)	Synthese des 2. 3. 4. 6. 7-Diphtaloylcarbазols	38
	3. 6.-Carbazoldiphtaloylsäure	38
	2. 3. 6. 7-Diphtaloylcarbазol	41
II.	Ueber zwei neue Reduktionsprodukte des Flavanthrens	43

34
35
36
38
38
41
43

I. Versuche zur Darstellung von Diphtaloylcarbazolen.

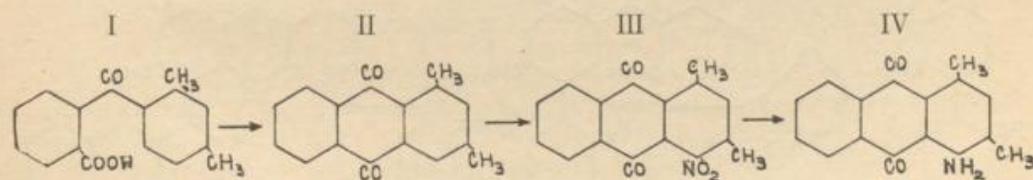
A. Theoretischer Teil und Ueberblick.

Fachbereich Wirtschaftswissenschaften
Abteilung für Betriebswirtschaftliche
Informationssysteme
Prof. Dr. Grottel
Prüfungsausschuss
Prüfungstermin: 12.05.2010
Prüfungsort: 1000
Prüfungsdauer: 90 Minuten
Prüfungsfach: Informatik
Prüfungsausschuss
Prüfungstermin: 12.05.2010
Prüfungsort: 1000
Prüfungsdauer: 90 Minuten
Prüfungsfach: Informatik

A. Theoretischer Teil und Ueberblick.

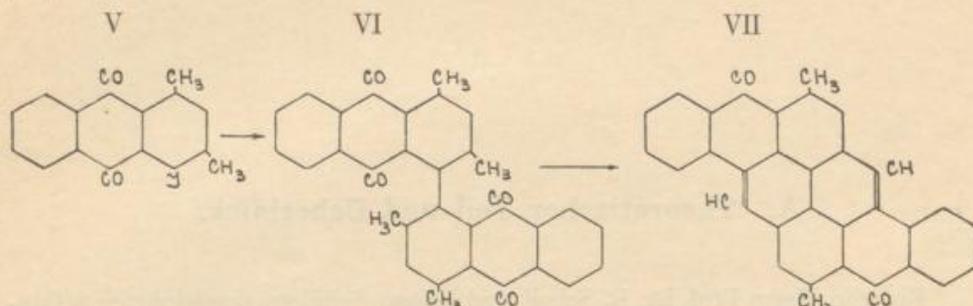
Die von Herrn Prof. Dr. R. Scholl und seinen Schülern ausgeführten erfolgreichen Arbeiten über Flavanthren und Indanthren, von denen das Flavanthren synthetisch dargestellt worden ist, haben eine Reihe von Untersuchungen über die einfachsten Vertreter der Dianthrachinonylreihe und deren Derivate zur Folge gehabt. So sind das α - und das β -Dianthrachinonyl von Scholl und Holdermann dargestellt, und eine Reihe von Farbstoffen der α -Dianthrachinonylreihe entdeckt worden. Das α -Dianthrachinonyl liefert beim Erhitzen in conc. Schwefelsäure mit Kupferpulver das hellgelb anfärbende Helianthron. Aus 2,2'-Dimethyl- α -Dianthrachinonyl wurde durch Verschmelzen mit alkoholischem Kali bei 160° das weinrot anfärbende Pyranthron gewonnen. Als typisch für die hierbei befolgte Darstellungsmethode der Dianthrachinonylderivate mag die von Scholl und Mansfeld¹⁾ ausgeführte Synthese des 2,4,2',4'-Tetramethyl- α -Dianthrachinonyls und dessen Ueberführung in das orangegelb anfärbende Dimethylpyranthron näher erwähnt werden.

m-Xylol wurde durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in m-Xyloyl-o-benzoesäure (I) übergeführt, die beim Kondensieren mit conc. Schwefelsäure 1,3-Dimethylanthrachinon (II) lieferte. Durch Nitrierung (III) und Reduktion wurde daraus 1,3-Dimethyl-4-Amidoanthrachinon (IV) dargestellt, und dieses über 1-Jod-2,4-Dimethylanthrachinon (V) durch Schmelzen



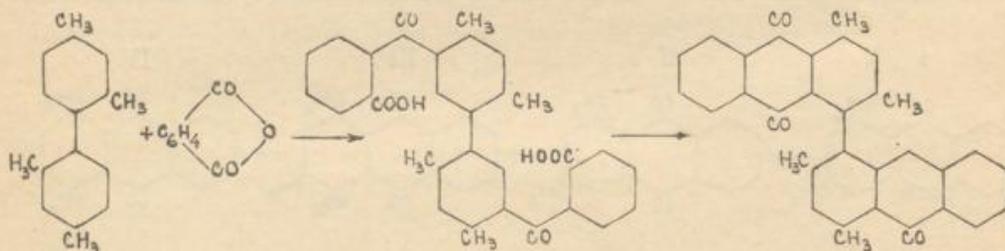
¹⁾ J. Mansfeld. Dissertation. Zürich (1907).

mit Kupferpulver in das 2,4,2',4'-Tetramethyl- α -Dianthrachinonyl (VI) übergeführt. Mit alkoholischem Kali wurde hieraus das 4,4'-Dimethylpyranthron (VII) erhalten.



Eine andere Methode, Amidoanthrachinone in Dianthrachinonylderivate umzuwandeln, ist auf Veranlassung von Prof. Scholl in der Badischen Anilin- und Sodafabrik ausgearbeitet worden und besteht darin, dass man zu einer Suspension von getrocknetem Diazosulfat in Essigsäureanhydrid Kupferpulver giebt. Die Kondensation tritt unter Stickstoffentwicklung und Selbsterwärmung schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei schwachem Erwärmen ein. Ein diesen Methoden anhaftender Nachteil ist aber, dass oft bis zu 50 Prozent des Anthrachinons zurückgebildet wird.

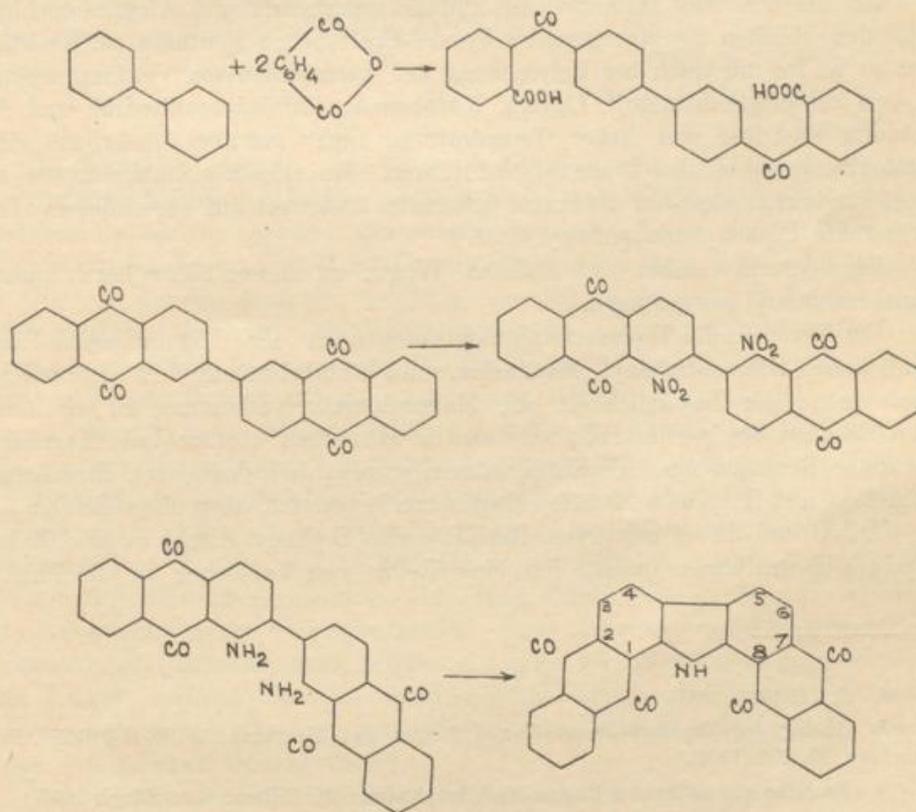
Durch eine noch nicht veröffentlichte Arbeit von Scholl und Michelson¹⁾ wurde aber ein ganz neuer Weg zur Darstellung von Dianthrachinonylderivaten erschlossen, auf dem man das Arbeiten mit den teuren Jodkörpern vermied. Zur Darstellung des 4,4'-Dimethylpyranthrons wurde *m*-Dixylyl nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion durch Erhitzen in Schwefelkohlenstofflösung mit Phthal säureanhydrid und Aluminiumchlorid in Dixylyl-diphtaloylsäure übergeführt, eine Säure, die beim Kondensieren mit conc. Schwefelsäure 2,4,2',4'-Tetramethyl- α -Dianthrachinonyl lieferte. Das 4,4'-Dimethylpyranthron wurde dann wie früher durch Schmelzen mit Kali gewonnen.



¹⁾ Diplomarbeit von Michelson, Karlsruhe 1907.

Hierdurch wurde ein weites Arbeitsgebiet erschlossen. Auf diesem Wege könnte man ja aus den verschiedensten Diphenylderivaten über die entsprechenden Diphtaloylsäuren eine ganze Reihe Dianthrachinonyle darstellen, was für das Studium derselben und der Dianthrachinonylfarbstoffe von grösstem Interesse wäre. Diese Hoffnung hat sich auch bewährt, da es in der Tat gelungen ist, diese Reaktion bei einer ganzen Reihe von Körpern durchzuführen.

Meine erste Aufgabe war es nun, aus dem einfachsten Vertreter der bicyclischen aromatischen Verbindungen, dem Diphenyl selbst die bis jetzt unbe-



1, 2, 7, 8-Diphtaloylcarbazol.

kannte Diphenyl-4,4'-diphtaloylsäure darzustellen, und diese zum 2,2'- oder β -Dianthrachinonyl zu kondensieren. Durch Nitrierung, Reduktion und Ammoniak-

abspaltung hoffte ich einen Körper darstellen zu können, der als ein 1, 2, 7, 8-Diphtaloylcarbazol aufzufassen wäre.

Eine solche Reaktionsfolge stand nicht ganz ohne Analogien da.

Wie bekannt, gilt es ja als Regel, dass beim Einführen zweier Substituenten in den Diphenylkern hauptsächlich 4,4'-oder Para-Derivate erhalten werden. Und dass auch grössere Atomkomplexe nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion eingeführt werden können, zeigt z. B. die von Wolff¹⁾ ausgeführte Synthese des Bibenzoyldiphenyls aus Diphenyl und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Ich brachte nun Diphenyl mit Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid unter den üblichen Bedingungen der Friedel-Crafts'schen Synthese zur Reaktion, aber es wollte mir auch bei Verwendung der verschiedensten Verdünnungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Nitrobenzol, Phtalsäureanhydrid und Anwendung niedriger und hoher Temperaturen nicht gelingen, mehr als einen Phtaloylsäurerest in das Diphenyl einzuführen. Ich erhielt vielmehr ausser anderen Produkten stets nur die längst bekannte, seinerzeit auf eben diesem Wege dargestellte Diphenylmonophtaloylsäure.

Ich versuchte daher auf anderen Wegen zu dieser Säure bzw. zum β -Dianthrachinonyl zu gelangen.

Ein Versuch, die Diphenyldiphtaloylsäure nach der Grignard'schen Reaktion²⁾ aus p-Dibromdiphenyl, Magnesium und Phtalsäureanhydrid darzustellen, scheiterte an der Unmöglichkeit, die Magnesiumalkylverbindung zu erhalten³⁾. Beim Erhitzen des p-Dibromdiphenyls⁴⁾ in absolutem Aether mit Magnesium trat keine Reaktion ein. Als Katalysatoren wurden Jod, Jodbenzol, Brombenzol, Jodmethyl und Baeyers aktiviertes Magnesium⁵⁾ benutzt, aber ohne Erfolg.

Auf Grund dieser negativen Resultate das Diphenyl direkt in eine Diphtaloylsäure überzuführen, machte ich eine Reihe von Versuchen in die Phenyl-

¹⁾ B. 14. 2031 (1881).

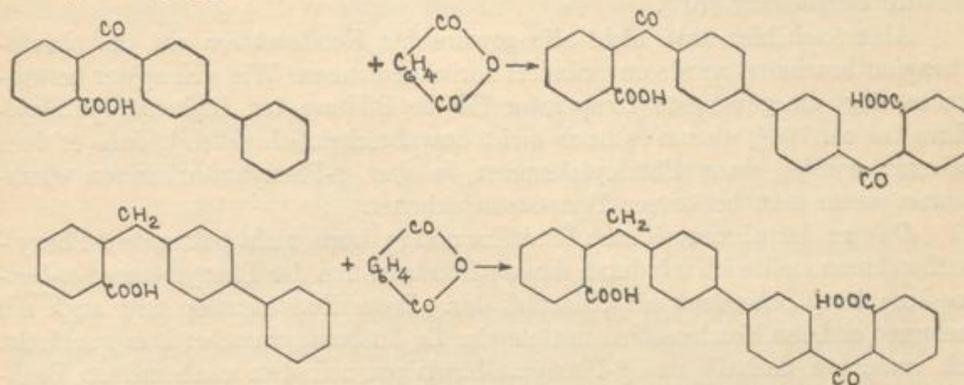
²⁾ Analog der Naphtoyl-o-benzoensäure. Pickles und Weizmann C. 1905 I 236,257, Proc. Chem. Soc. 20. 201 (1904).

³⁾ Dasselbe gilt auch vom Brom- α -Methylnaphtalin. W. Tritsch. Diss. Zürich 1907.

⁴⁾ Das p-Dibromdiphenyl wurde nicht nach den Angaben von Schulz A. 174. 207 oder Fittig A. 132.204, sondern folgendermassen dargestellt: 7.8 g (1 Mol) Diphenyl in 80 g Eisessig wurden nach der Zugabe von 10 ccm Brom (4 Mol) am Rückflusskühler erhitzt, bis die lebhaft Bromwasserstoffentwicklung nachgelassen hatte (3 Stunden). Beim Erkalten scheidet sich das p-Dibromdiphenyl in reinem, krystallinischem Zustande aus. Die Ausbeute betrug 11.3 g. (70.6 Prozent der Theorie).

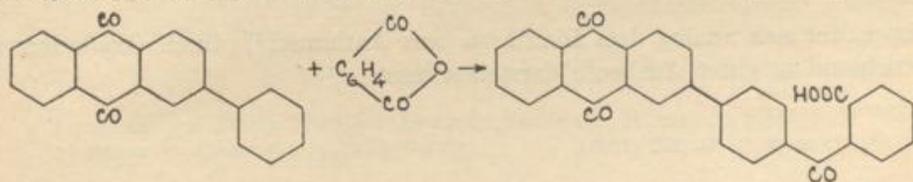
⁵⁾ B. 38. 2759. (1905).

benzoyl-o-benzoesäure ebenso wie in die Phenylbenzyl-o-benzoesäure eine zweite Phtaloylsäuregruppe einzuführen.



Die Versuche ergaben aber, dass in die Diphenylmonophthaloylsäure nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion unter den üblichen Bedingungen kein zweiter Phtalsäurerest in den Diphenylkern eingeführt werden kann, was ja schon Elbs in seiner Arbeit „Die synthet. Darstellungsmethoden d. Kohlenstoff-Verbindungen.“ (II. 130) von den Carbonsäuren erwähnt. Ich bekam Gemische der verschiedenartigsten Körper, die nicht vollständig untersucht wurden. Die Phenylbenzoyl-o-benzoesäure lieferte ein Gemisch, das der Hauptsache nach aus unveränderter Säure, β -Phenylanthrachinon und einem hochmolekularen Kondensationsprodukt bestand. Das Aluminiumchlorid wirkt also hier sehr verschieden ein, zum Teil treten mehrere Moleküle der Phenylbenzoyl-o-benzoesäure mit einander in Reaktion unter Bildung von hochmolekularen Kondensationsprodukten. Da möglicherweise die freie Carboxylgruppe der Phenylbenzoyl-o-benzoesäure die Ursache dieser weitergehenden Reaktion war, wiederholte ich den Versuch, indem ich statt Phtalsäureanhydrid Phtalsäure benutzte, aber ohne Erfolg. Es wurde nur unveränderte Ausgangssubstanz zurückgewonnen. Beim Arbeiten mit Phenylbenzyl-o-benzoesäure in Schwefelkohlenstofflösung konnte ich neben unveränderter Säure einen Körper isolieren, in dem wahrscheinlich ein durch Kondensation dieser Säure zum β -Phenylanthranol und gleichzeitigen Eintritt einer Phtaloylsäuregruppe entstandenes Derivat vorlag.

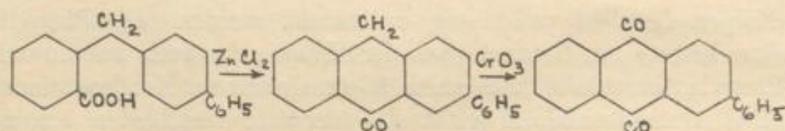
Annehmend, dass die Ursache der Misserfolge in der Gegenwart der freien Carboxylgruppe zu suchen war, kondensierte ich nun die Phenylbenzoyl-o-ben-



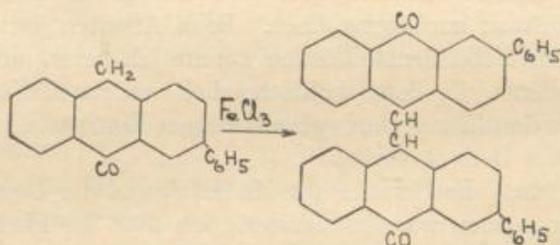
zoesäure zunächst zum β -Phenylanthrachinon und unterwarf dieses der Friedel-Crafts'schen Reaktion mit Phtalsäureanhydrid, sowohl in Schwefelkohlenstoff wie in Nitrobenzollösung (70°).

Aber auch hier trat nicht die gewünschte Kondensation ein, und das β -Phenylanthrachinon wurde unverändert zurückgewonnen. Wie sich später herausstellte, liegt die günstigste Temperatur für die Bildung der Diphenyldiphtaloylsäure bei ca. 100° , warum es auch nicht unwahrscheinlich scheint, dass es doch gelingen würde, einen Phtaloylsäurerest in das β -Phenylanthrachinon einzuführen, wenn man bei dieser Temperatur arbeitet.

Das zu der obenerwähnten Reaktion nötige, noch nicht bekannte β -Phenylanthrachinon stellte ich mir durch direkte Kondensation der Phenylbenzoyl-*o*-benzoesäure durch Schmelzen mit Chlorzink dar. Diese Kondensation tritt auch mit mehreren anderen Kondensationsmitteln ein, die Ausbeute war aber immer schlecht. Ich versuchte deshalb das β -Phenylanthrachinon aus dem nach meinen Beobachtungen leicht in guter Ausbeute erhaltbaren β -Phenylanthranol darzustellen. Der letzterwähnte Körper wird nämlich in fast quantitativer Ausbeute gewonnen, wenn man die Phenylbenzoyl-*o*-benzoesäure, deren Darstellung ich gleichfalls zu einer quantitativen Reaktion ausgearbeitet habe, bei 180 – 185° mit Chlorzink verschmilzt.



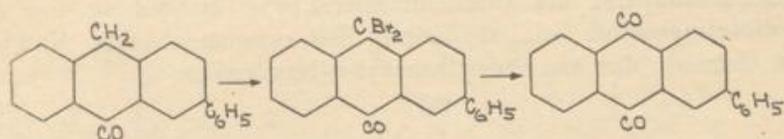
Durch direkte Oxydation mit überschüssiger Chromsäure in essigsaurer Lösung wurde das β -Phenylanthrachinon in etwas besserer Ausbeute gewonnen; wird die Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure ausgeführt, so wird die Ausbeute erniedrigt, durch die Bildung von Diphenyldianthron, — einem



Körper, der sich analog dem Dianthron aus Anthranol¹⁾ durch Oxydation mit Ferrichlorid in guter Ausbeute darstellen lässt.

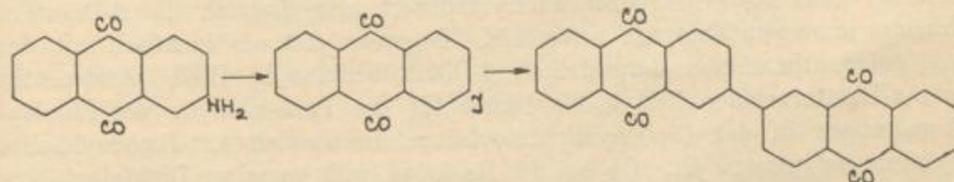
¹⁾ Dimroth B. 34. 222 (1901).

Die beste Ausbeute an β -Phenylanthrachinon (62 Prozent der Theorie) lieferte mir das Ueberführen des β -Phenylanthranols in Eisessiglösung in Dibrom- β -Phenylanthranol, und Zersetzen des Dibromids durch Kochen der essigsauren Lösung ¹⁾.



Wie oben erwähnt, konnte ich leider das β -Phenylanthrachinon für die Synthese des β -Dianthrachinonyls nicht verwenden.

Ich griff deshalb zum β -Amidoanthrachinon, das schon von Scholl und Holdermann zur Darstellung des β -Jodanthrachinons bzw. durch Erhitzen des letzteren mit Kupferpulver zur Darstellung des von ihnen allerdings nicht rein erhaltenen β -Dianthrachinonyls benutzt wurde. Die Ausbeute war zwar schlecht, aber durch Ausarbeiten der Methode gelang es mir doch, erträglichere Ausbeuten zu gewinnen. Die Ausbeute an β -Jodanthrachinon betrug ca. 53 Prozent der Theorie. Durch Küpen mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit wurden β -Dianthrachinonyl und nebenher gebildetes Anthrachinon vom Kupfer getrennt. Das Anthrachinon wurde mit Eisessig ausgekocht und das zurückbleibende β -Dianthrachinonyl aus Nitrobenzol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug ca. 50 Prozent der Theorie auf β -Jodanthrachinon berechnet.

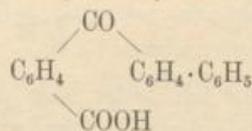


Während das 2,2'-Dimethyl-1,1'-Dianthrachinonyl ²⁾ sich aus dem Diazosulfat mit Essigsäureanhydrid und Kupferpulver leicht darstellen lässt, gelang es mir nicht das β -Dianthrachinonyl nach dieser Methode zu erhalten. Das β -Anthrachinondiazoniumsulfat, in Essigsäureanhydrid suspendiert, reagiert nämlich nicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Kupferpulver. Beim Erwärmen tritt zwar Stickstoffentwicklung ein, aber das Diazoniumsulfat geht vollständig in Oxyanthrachinon über.

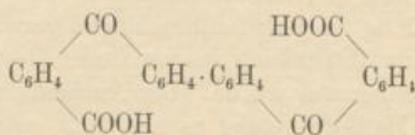
¹⁾ Analog dem Anthrachinon aus Anthranol. Goldmann. B. 20. 2436 (1887).

²⁾ Mansfeld. Dissertation. Zürich (1907).

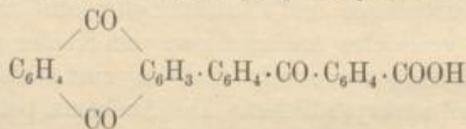
Als ich eben noch mit diesen Versuchen beschäftigt war, gelang mir die früher trotz aller Bemühungen missglückte Einführung zweier Phtalsäurereste in das Diphenyl und Bildung der Diphenyldiphtaloylsäure auf einem ganz einfachen Wege. Es geschah dies in unerwarteter Weise dadurch, dass ich Diphenyl, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid *ohne Verwendung eines Lösungsmittels* bei 100° längere Zeit zusammenbackte. Man bekommt dabei ein Gemisch, das aus Phenylbenzoyl-o-benzoesäure



Diphenyldiphtaloylsäure



und einer einseitig kondensierten Diphenyldiphtaloylsäure besteht. Dieses Ge-



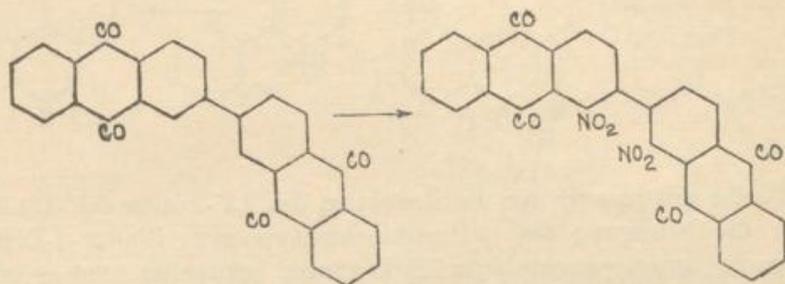
misch wurde direkt mit conc. Schwefelsäure weiter kondensiert, das Kondensationsprodukt aus Nitrobenzol umkrystallisiert und dadurch das β -Dianthrachinonyl in reinem Zustande gewonnen. Es erwies sich als identisch mit dem aus β -Jodanthrachinon dargestellten β -Dianthrachinonyl. Diese Kondensation zum β -Dianthrachinonyl ist ja beweisend für die Para-Stellung der Phtaloylsäuregruppen in der Diphenyldiphtaloylsäure, die also als 4,4'-Diphenyldiphtaloylsäure aufzufassen ist. Ob bei der Reaktion auch homologe Diphtaloylsäuren entstanden waren, wurde nicht näher ermittelt. Da aber bei der Kondensation immer etwas einseitig kondensierte Säure gewonnen wurde, scheint es immerhin nicht ausgeschlossen zu sein.

Nachdem mir nun zwei brauchbare Methoden zur Darstellung des β -Dianthrachinonyls zur Verfügung standen, von denen ich — wenigstens für Laboratoriumsarbeiten in kleinerem Maasstabe der aus β -Jodanthrachinon mit Kupferpulver den Vorzug geben möchte, trat ich an die ursprüngliche Aufgabe, die Darstellung eines Diphtaloylcarbazonls (Siehe Formelübersicht auf Seite 5) heran.

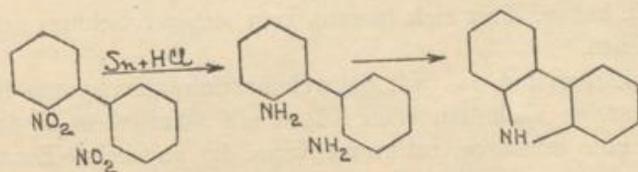
Da bei der Nitrierung des 2-Methylanthrachinons,¹⁾ ebenso wie bei der

¹⁾ B. 16. 696 (1883).

Nitrierung des 1, 3-Dimethylantrachinons,¹⁾ der Eintritt der Nitrogruppe in α -ortho-Stellung zu der β -ständigen Methylgruppe erfolgt, ist auch zu erwarten, dass das 2,2'-Dianthrachinonyl einen 1,1'-Dinitrokörper liefert nach der Gleichung:



Die Reduktion der Nitroanthrachinone geht ja gewöhnlich glatt, und es war zu hoffen, dass das so zu erhaltende 1,1'-Diamido-2,2'-Dianthrachinonyl sich nach der Täuber'schen Carbazolsynthese²⁾ zum 1, 2, 7, 8-Diphtaloylcarbazol kondensieren lassen würde. Wie bekannt, ist es ja Täuber gelungen o-Diamidodiphenyl durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder conc. Salzsäure zum Carbazol zu kondensieren.



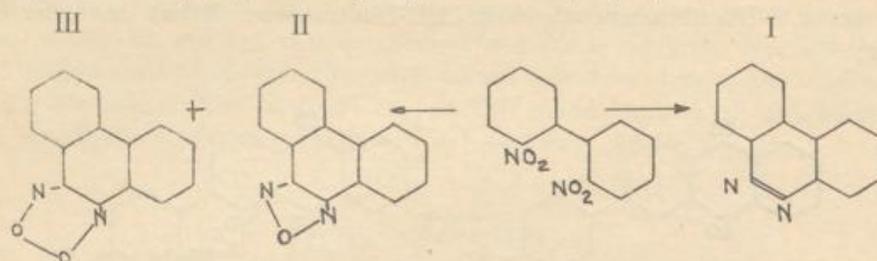
Immerhin ist beim 1,1'-Dinitro-2,2'-Dianthrachinonyl ebensogut wie beim o-Dinitrodiphenyl ein anderer Verlauf der Reduktion bzw. der Kondensation möglich.³⁾ Die Reduktion in saurer Lösung mit Zinn und Salzsäure führt zwar beim o-Dinitrodiphenyl zum o-Diamidodiphenyl — einem ziemlich beständigen Körper, der sogar in kleineren Mengen rasch erhitzt, bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliert; reduziert man aber in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so entsteht Diphenylenazon oder Phenazon. (I.) Die Reduktion in

¹⁾ B. 40. 1696 (1907).

²⁾ B. 24. 197 (1891).

³⁾ B. 24. 3081 (1891).

alkoholischer Lösung mit Kali und Zinkstaub liefert wieder ein Gemisch von Diphenylenazon-oxyd (II) und Diphenylenazondioxyd (III.)



Dasselbe gilt ja auch für die Reduktion des 2,2'-Dinitro-5,5'-Ditolyls¹⁾.

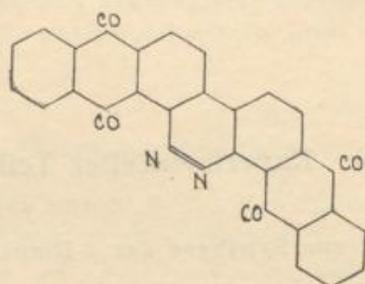
Für die Nitrierung des β -Dianthrachinonyls zum Dinitro- β -Dianthrachinonyl wurde unter verschiedenen Bedingungen gearbeitet, und es gelang mir ein Rohprodukt zu erhalten, das zwar den berechneten Stickstoffgehalt zeigte, aus dem sich aber ein reiner Dinitrokörper nicht gewinnen liess. Das erhaltene Rohprodukt war also ein Gemisch von verschiedenen Nitrokörpern, indem wohl aus den schon angeführten Gründen noch ein isomeres Dinitro- β -Dianthrachinonyl vorhanden war. Der rohe Dinitrokörper wurde in alkalischer Suspension mit Schwefelnatrium²⁾ weiter reduziert, und das entstandene Reduktionsprodukt zeigte einen auf das Diamido- β -Dianthrachinonyl^{*} stimmenden Stickstoffgehalt. Da aber das entsprechende Diphenylenazon und dessen Oxyde fast denselben Stickstoffgehalt haben, lässt sich hieraus kein sicherer Schluss auf den Reduktionsverlauf ziehen.

Der Nitrokörper und das mit Schwefelnatrium gewonnene Reduktionsprodukt zeigen dasselbe Verhalten beim Küpen mit alkalischem Hydrosulfit. Beide geben nämlich eine intensive, rotbraune Küpe, die ungebeizte Baumwolle ebenso anfärbt. Beim Auswaschen mit Wasser wird die Farbe etwas heller. Da das durch Erhitzen des Amidokörpers mit conc. Salzsäure auf hohe Temperatur erhaltene Produkt in seinen färbenden Eigenschaften sich fast ebenso verhält, scheint es nicht ausgeschlossen zu sein, dass die Anfärbung mittels des Reduktionsproduktes nicht von einem Diamidokörper herrührt, was auch auffallend wäre, da das von Scholl und Mansfeld dargestellte Dinitro- α -Dianthrachinonyl mit alkalischem Hydrosulfit keinen Küpen-Farbstoff giebt. Die gleiche Anfärbung der drei oben genannten Produkte, das Ausbleiben der Kondensation mit conc. Salzsäure, eine Kondensation, die beim o-Diamidodiphenyl eine quantitative Ausbeute an Carbazol liefert, und der hohe Schmelzpunkt des Reduktions-

¹⁾ B. 24. 2598 (1891).

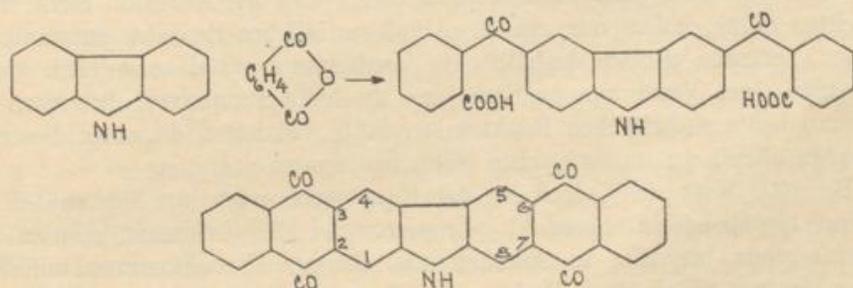
²⁾ Analog der Darstellung des 2-Methyl-1-Amidoanthrachinons. Scholl. B. 40. 1696 (1907).

produktes deuten vielleicht darauf hin, dass beim Küpen des Dinitrokörpers und ebenso bei der Reduktion mit Schwefelnatrium kein Amidokörper erhalten worden ist, sondern dass das Reduktionsprodukt als ein Diphtaloylphenazon



aufzufassen ist, — eine Frage, die ich vorläufig unentschieden lassen muss.

Inzwischen war es mir nämlich auf einem anderen Wege gelungen, zu einem Diphtaloylcarbazonderivat zu gelangen, weshalb ich die mühseligen Versuche mittels β -Dianthrachinonyl bis auf Weiteres zurückstellte. Carbazol selbst reagiert nämlich, wie ich zu meiner Ueberraschung fand, sowohl in Schwefelkohlenstoff wie in Nitrobenzollösung nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion mit Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid unter Bildung einer Diphtaloylsäure, die sich mit conc. Schwefelsäure leicht kondensieren lässt.



Das Kondensationsprodukt wird aus Chinolin in goldglänzenden Krystallnadelchen gewonnen. Dieser Körper, der zweifellos ein Diphtaloylcarbazol und wahrscheinlich das 2, 3, 6, 7-Diphtaloylcarbazol ist, giebt mit alkalischem Hydro-sulfit eine dunkelbraune, ungebeizte Baumwolle ebenso anfärbende Küpe. Beim Auswaschen mit Wasser schlägt die Farbe in ein leuchtendes aber alkali-unechtes Hellgelb um, indem offenbar die Carbazolimidgruppe Wasserstoff gegen Metalle einzutauschen vermag, wie das ja beim Carbazol selbst längst bekannt ist. Diese Tatsache, dass das 2, 3, 6, 7-Diphtaloylcarbazol hellgelb und alkali-unecht anfärbt, macht es wohl kaum wahrscheinlich, dass die durch Küpen des

rohen Dinitro- β -Dianthrachinonyls oder dessen Reduktionsprodukt erhaltene alkalische, rotbraune Anfärbung von dem Gehalte an einem 1, 2, 7, 8-Diphtaloylcarbazol herrühren könnte.

B. Experimenteller Teil.

1.) Versuche zur Synthese des β -Dianthrachinonyls.

a) Durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Diphenyl.

Beim Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel bekam ich ausschliesslich die von Elbs¹⁾ und Kaiser²⁾ schon früher dargestellte Phenylbenzoyl-o-benzoesäure; sogar nach 50 stündigem Erhitzen von 1 Mol. Diphenyl, 4 Mol. Phtalsäureanhydrid und 4 Mol. Aluminiumchlorid war nur Monophtaloylsäure entstanden, während z. B. das Thianthren³⁾ unter diesen Bedingungen hauptsächlich Diphtaloylsäure liefert.

Um bei höheren Temperaturen arbeiten zu können, benutzte ich jetzt Nitrobenzol als Verdünnungsmittel, aber auch hier verlief die Reaktion nicht im gewünschten Sinne, indem nur ein in Alkali unlösliches Produkt entstand. Die weiteren Versuche wurden deshalb ohne Verdünnungsmittel ausgeführt. Sowohl das Fehlen eines Verdünnungsmittels, wie die hohe Temperatur bewirken aber, dass man keine einheitlichen Reaktionsprodukte bekommt, da unter diesen Bedingungen allzuleicht unerwünschte Nebenreaktionen eintreten.

Bei 100° lässt sich jedoch ein der Hauptsache nach aus Diphenyl-diphtaloylsäure bestehendes Rohprodukt gewinnen. Bei 130° bekommt man in guter Ausbeute einen braunen, in Alkalien und Ammoniak vollkommen unlöslichen Körper, der mit alkalischem Hydrosulfit eine dicke, intensiv braune Küpe giebt, die ungebeizte Baumwolle ebenso anfärbt. Bei Temperaturen zwischen 100 und 130° entsteht ein Gemisch von den bei 100 und 130° erhaltenen Produkten.

Lässt man die Reaktion bei 130° in einer Schmelze von Phtalsäureanhydrid vor sich gehen, entsteht hier wiederum Bi-Diphenylphtalid.

¹⁾ Elbs. J. pr. 41. 147 (1890) und Clever. Dissertation „Die Phenylbenzoyl-o-benzoesäure und ihre Derivate.“ Freiburg 1889.

²⁾ Kaiser. A. 257. 95. (1890).

³⁾ Untersuchung von Scholl und Seer. Chr. Seer. Dissertation. Karlsruhe, 1908.

a) *Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Diphenyl unter Verwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel und Verarbeitung der entstandenen Phenylbenzoyl-o-benzoesäure auf β -Phenylanthrachinon, Phenylbenzyl-o-benzoesäure, β -Phenylanthracendihydriir, β -Phenylanthranol, Dibrom- β -phenylanthranol, Diphenyldianthron und andere nicht näher definierte Verbindungen.*

Phenylbenzoyl-o-benzoesäure.

30 g Diphenyl (1 Mol) und 70 g ($2\frac{1}{2}$ Mol) Phtalsäureanhydrid, beide fein zerrieben, werden mit 80 ccm Schwefelkohlenstoff, in dem sich das Diphenyl spielend löst, übergossen. 100 g ($1\frac{1}{2}$ Mol Al_2Cl_6) möglichst gut gepulvertes Aluminiumchlorid werden auf einmal zugegeben und das Ganze am siedenden Wasserbade erhitzt. Unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung bildet sich eine dunkelgrüne Aluminiumchloriddoppelverbindung. Nach etwa 4 Stunden hat die Gasentwicklung nachgelassen, man lässt erkalten und zersetzt die entstandene Aluminiumchloriddoppelverbindung durch Zugabe von Wasser und verdünnter Salzsäure, wobei ein amorpher, weisser Körper entsteht. In die salzsaure Flüssigkeit wird Dampf eingeleitet; Schwefelkohlenstoff und etwas unverändertes Diphenyl destillieren über, und die Thonerde geht in Lösung. Es wird abfiltriert und 3 bis 4 mal mit viel Wasser ausgekocht, um die Phtalsäure zu entfernen. Um Spuren von noch anhaftendem Diphenyl zu entfernen, wird in Sodalösung oder Ammoniak gelöst, abfiltriert und durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die Phenylbenzoyl-o-benzoesäure ausgefällt. So gewinnt man 54.7 g (93 Prozent der Theorie) rohe, bei $222-225^\circ$ schmelzende Phenylbenzoyl-o-benzoesäure als ein weisses, amorphes Pulver. Die Ausbeute an reiner Säure betrug nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig 43.2 g (73—74 Prozent der Theorie auf die benutzte Diphenylmenge berechnet). Fp. $225-226^\circ$. 2 g unverändertes Diphenyl wurden zurückgewonnen. Genau dieselbe Ausbeute wie bei dem oben angeführten Versuch erhielt ich bei 50-stündigem Erhitzen von 1 Mol Diphenyl, 4 Mol Phtalsäureanhydrid und 4 Mol Aluminiumchlorid. Vielleicht lässt sich dieselbe aber noch steigern, wenn man nach G. Heller¹⁾ auf 1 Mol Phtalsäureanhydrid 2 Mol Aluminiumchlorid nimmt.

Die Eigenschaften der Phenylbenzoyl-o-benzoesäure und ihre Salze sind von Elbs²⁾ und Kaiser²⁾ näher untersucht worden, und möchte ich zu deren

¹⁾ Z. Ang. 19, 669 (1906).

²⁾ Siehe Fussnote S. 14.

Elbs arbeitet mit Petroläther als Verdünnungsmittel bei $90-100^\circ$ und bekommt 30—40 prozentige Ausbeute. Kaiser arbeitet ohne Verdünnungsmittel an siedendem Wasserbade und bekommt aus 6 Teilen Diphenyl 3 Teile rohe Säure und 3.5 Teile zurückgewonnenes Diphenyl.

Angaben nur bemerken, dass die Säure auch ein schön krystallinisches Natriumsalz bildet. Uebergiesst man nämlich z. B. 1 g Säure mit ca. 15—20 cem doppeltnormaler Natronlauge, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell klare Lösung ein, nach einigen Minuten scheidet sich aber das Natriumsalz aus, und das Ganze bildet eine breiige Masse. Dasselbe Verhalten zeigt die Säure auch in Sodalösung. Beim Verdünnen mit Wasser geht das Natriumsalz wieder in Lösung. In verdünntem Ammoniak ist die Säure viel leichter löslich.

Kondensationsversuche mit Phenylbenzoyl-o-benzoesäure.

Versuche, die Phenylbenzoyl-o-benzoesäure zum β -Phenylanthrachinon zu kondensieren, sind sowohl von Elbs wie von Kaiser¹⁾ angestellt worden. Mit conc. Schwefelsäure tritt entweder keine Einwirkung ein, oder es entsteht bei 100° eine wasserlösliche Sulfosäure. Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd bleibt die Säure nach Elbs bei niedriger Temperatur unverändert, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Kaiser bekam durch Erhitzen mit Phosphor-pentachlorid eine in Natriumcarbonat unlösliche, gelbe, harzige Masse, aus der aber kein krystallisierter Körper isoliert werden konnte. Da das von mir auf anderem Wege erhaltene β -Phenylanthrachinon auch erst nach zwei bis dreimaligem Umkrystallisieren in gut ausgebildeten Krystallen gewonnen wurde, und Kaiser nichts über die küpenden Eigenschaften seines Kondensationsproduktes erwähnt — unter „küpenden Eigenschaften“ verstehe ich hier die Fähigkeit des Anthrachinons und seiner Derivate, mit alkalischem Hydrosulfit dunkel gefärbte Lösungen zu geben, — habe ich auch einige Kondensationsversuche mit Phosphor-pentachlorid gemacht. In der Tat lässt sich aus dem Kondensationsprodukt β -Phenylanthrachinon isolieren; aber in sehr schlechter Ausbeute. Durch $\frac{1}{4}$ -stündiges Erhitzen von 3 g Säure mit 4 g Phosphor-pentachlorid bei 200—210° bekam ich ein zum grössten Teil (2/3) in Natriumkarbonatlösung unlösliches hellgelbes Produkt, das mit alkalischem Hydrosulfit eine intensiv rote Küpe lieferte. Die Substanz wurde geküpt und durch Luft-einleiten aus der Küpe wieder ausgefällt. Die Ausbeute war aber gering (0.5 g. Fp. 146—150°), und das β -Phenylanthrachinon liess sich erst nach einem verlustreichen Umkrystallisieren in reinem Zustande gewinnen.

Schon durch Erhitzen von Phenylbenzoyl-o-benzoesäure auf 340° tritt teilweise Kondensation zum β -Phenylanthrachinon ein, ebenso wie die Benzoyl-o-benzoesäure²⁾ beim Erhitzen zum grössten Teil in Antrachinon übergeht.

¹⁾ Siehe Fussnote S. 14.

²⁾ Ullmann. A. 291, 24 (1896).

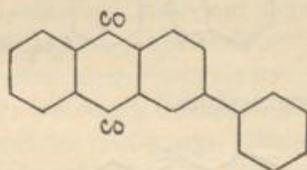
Durch 1-stündiges Erhitzen von Phenylbenzoyl-o-benzoesäure mit gepulvertem Aluminiumchlorid bei 150—160° trat zum Teil Kondensation ein; der grössere Teil war aber noch unverändert.

Ebenso lässt sich Benzolsulfosäure, an Stelle von Schwefelsäure, wegen ihrer nicht sulfierenden Wirkung als Kondensationsmittel verwenden. Aus 2 g Substanz wurde nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen mit 12 g Benzolsulfosäure bei 210° 1.4 g in Natronlauge unlösliches, schmutziggraues Kondensationsprodukt erhalten, das die intensive, rote Küpe des β -Phenylanthrachinons lieferte.

Keines von diesen Kondensationsverfahren wurde aber weiter ausgearbeitet, da sich das β -Phenylanthrachinon, wie sich später herausstellte, doch nicht zum Aufbau des β -Dianthrachinonyls verwenden liess.

Mit Chlorzink wurde jedoch eine Reihe von Kondensationsversuchen gemacht, von denen der folgende mir die beste Ausbeute lieferte.

β -Phenylanthrachinon.



2 g fein gepulverte Phenylbenzoyl-o-benzoesäure werden in kleinen Portionen unter Umrühren in 10 g geschmolzenes Chlorzink eingetragen, und die Schmelze wird $\frac{1}{2}$ Stunde bei 280—285° gehalten. Die Masse färbt sich dunkel und bläht sich stark auf. Nach dem Erkalten wird gepulvert, und das Chlorzink durch Auskochen mit Wasser und Salzsäure entfernt. Die unveränderte Phenylbenzoyl-o-benzoesäure wird mit verd. Ammoniak herausgekocht, der schwarzbraune Rückstand (1.5 g) durch Erwärmen mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit geküpt und durch Lufteinleiten in die abfiltrierte Küpe das β -Phenylanthrachinon ausgefällt. Die hellgelbe Substanz (0.75 g) wird in Methylalkohol gelöst und die Lösung mit Tierkohle ausgekocht. Bei langsamem Auskrystallisieren scheidet sich das β -Phenylanthrachinon in anthrachinonähnlichen, hellgelben, bei 160—161° (uncorr.) schmelzenden Krystallnadeln aus.

0.1238 g Sbst.: 0.3835 g CO₂, 0.0490 g H₂O

C₂₀H₁₂O₂. Ber. C = 84.50, H = 4.22

Gef. C = 84.48, H = 4.40

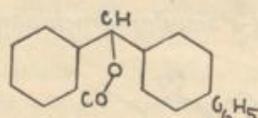
Aus Amylalkohol, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff scheidet sich das β -Phenylanthrachinon ebenfalls aus, aber in weniger guter Ausbeute. In Aether,

Alkohol, Benzol, Xylol, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich.

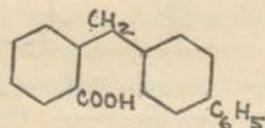
Bei Temperaturen zwischen 270—290° betrug die Ausbeute an aus der Küpe ausgefallter Substanz $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der benutzten Menge Phenylbenzoyl-o-benzoesäure. Die bei Temperaturen zwischen 210 und 240° erhaltenen mit Salzsäure ausgekochten Kondensationsprodukte lösten sich fast vollständig in heisser verdünnter Natronlauge zu einer klaren intensiv küpenden Lösung. Kocht man sie aber zuerst mit Ammoniak aus, so geht nur die unveränderte Säure in Lösung und der vorher anscheinend colloidal lösliche Rückstand löst sich nicht mehr in Natronlauge.

Reduktion der Phenylbenzoyl-o-benzoesäure.

Die Reducierbarkeit der Phenylbenzoyl-o-benzoesäure in saurer wie in alkalischer Lösung zum Lacton der Phenylbenzhydril-o-benzoesäure



bezw. zur Phenylbenzyl-o-benzoesäure



ebenso wie die Eigenschaften dieser Körper sind von Elbs und Clever¹⁾ untersucht. Die letzterwähnte Säure, die von den genannten Forschern durch Reduktion mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von etwas ammoniakalischer Kupferlösung dargestellt wurde, war aber nach dieser Methode nur in schlechter Ausbeute (15%) zu gewinnen. Deshalb wurden auch von mir einige Reduktionsversuche der Phenylbenzoyl-o-benzoesäure angestellt, die hier mitgeteilt werden mögen. Nach den oben erwähnten Untersuchungen schien die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reduktion ziemlich gering zu sein, weshalb wohl bessere Ausbeuten zu erwarten waren, entweder durch Verlängerung der Reduktionsdauer oder durch Steigerung der Reduktionstemperatur. Diese Vermutung erwies sich als richtig.

Durch 10- wie durch 36-stündiges Erhitzen einer alkalischen Lösung der Phenylbenzoyl-o-benzoesäure mit Zinkstaub, wird ein rohes Reduktionsprodukt

¹⁾ S. Fussnote S. 14.

erhalten, das beim Umkrystallisieren reines Lacton liefert. Nach 72 stündigem Kochen wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren ca. $\frac{1}{3}$ der benutzten Menge als reine Phenylbenzyl-o-benzoessäure erhalten. Die Ausbeute wurde aber auf das Doppelte gesteigert durch Zugabe von etwas ammoniakalischer Kupferlösung, wie Elbs es empfiehlt. Beim Wiederholen des letzten Versuches (72 stündiges Erhitzen) bei Gegenwart von etwas Kupferlösung betrug die Ausbeute $\frac{2}{3}$ der benutzten Menge Phenylbenzyl-o-benzoessäure. Durch noch längere Reduktionsdauer ist die Ausbeute fast quantitativ. Bei diesem Reduktionsverfahren wurde keine „Ausscheidung des Lactons unter Festwerden der ganzen Masse“¹⁾ beobachtet, sondern es lässt sich die Phenylbenzyl-o-benzoessäure leicht über das Lacton in die Phenylbenzyl-o-benzoessäure in einer Operation²⁾ überführen. Beim Auflösen in Natronlauge scheidet sich zwar das Natriumsalz aus, geht aber beim Erwärmen mit Zinkstaub schnell wieder in Lösung.

Auch durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im geschlossenen Gefäss liess sich die Phenylbenzyl-o-benzoessäure in erträglicher Ausbeute (50% der Theorie) gewinnen. Diese Methode eignet sich aber nicht gut, wenn man mit grösseren Mengen arbeitet. Die Jodwasserstoffsäure wirkt nämlich wie bei der Benzoyl-o-benzoessäure³⁾ nicht nur reducierend, sondern auch kondensierend ein. Die Phenylbenzyl-o-benzoessäure wird zum Phenylanthranol kondensiert, und dieses weiter zum Phenylanthracen bzw. Phenylanthracendihydrür reduziert, und man bekommt Gemische dieser Körper.

Ein Versuch, das durch Reduktion in alkalischer Lösung erhaltene, zum grössten Teil aus Lacton bestehende rohe Reduktionsprodukt mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor⁴⁾ weiter zu reducieren, lieferte nur sehr schlechte Ausbeute an Phenylbenzyl-o-benzoessäure und wurde nicht wiederholt.

Phenylbenzyl-o-benzoessäure.

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge.

30 g Phenylbenzyl-o-benzoessäure, 940 ccm doppelnormale Natronlauge, 45 g Zinkstaub und 75 ccm ammoniakalische Kupferlösung⁴⁾ werden 144 Stun-

¹⁾ Clever. Dissertation. Siehe Fussnote S. 14.

²⁾ Dasselbe gilt auch für die Dimethylaminobenzoylbenzoessäure (Haller, Guyot C. r. 126, 1248—1251, 1898) und für die 4-Metho-1-Naphtoyl-o-benzoessäure. (W. Tritsch. Dissertation. Zürich 1907).

³⁾ Ullmann. A. 291, 18 (1896).

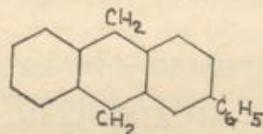
⁴⁾ Hergestellt durch Zugabe von doppelnormalem Ammoniak zu einer doppelt normalen Kupfersulfatlösung bis zur klaren Lösung.

den am Rückflusskühler im Sieden gehalten. Nach je 12 Stunden werden etwas Zinkstaub (1—2 g) und Natronlauge zugegeben. Man filtriert heiss vom Zink ab, wäscht mit etwas Natronlauge nach und fällt durch Ansäuern mit Salzsäure das rohe Reduktionsprodukt aus. Durch Umfällen aus Sodalösung oder verdünntem Ammoniak werden Spuren von eventuell entstandenem, in diesen Mitteln unlöslichem Lacton entfernt. Die so gewonnene Phenylbenzyl-*o*-benzoesäure (Ausbeute 28,6 g. Fp. 184—186°), ein weisses, amorphes Pulver, wird aus Alkohol umkrystallisiert und so in farblosen, schönen Krystallnadeln gewonnen. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt 25,8 g. Fp. 185—186°.

Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

3 g Phenylbenzoyl-*o*-benzoesäure, 3,6 ccm Jodwasserstoffsäure (Sp. 127°) und 0,6 g. roter Phosphor werden im geschlossenen Bombenrohr 4 Stunden im Bender-Hobein'schen Ofen bei 134—135° gehalten. Das Reduktionsprodukt wird mit Wasser ausgewaschen, in verdünnter Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und aus der abfiltrierten Lösung die rohe Phenylbenzyl-*o*-benzoesäure mit Salzsäure ausgefällt. Ausbeute 2,2 g. Fp. 180—184°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren ist die Säure rein. Fp. 185—186°. (Ausbeute 1,5 g = 50% d. Theorie).

β-Phenylanthracendihydriir. ¹⁾



6 g Phenylbenzoyl-*o*-benzoesäure, 7,2 ccm Jodwasserstoffsäure, 1,2 g roter Phosphor wurden in geschlossener Bombe 4 Stunden bei 140—145° gehalten. Das Rohprodukt ist in verdünnter Natronlauge unlöslich und bildet beim Kochen mit Natronlauge eine geschmolzene, beim Erkalten bald erstarrende, hellgelbe Masse. Durch Auskochen mit Alkohol lässt sich das Rohprodukt in zwei Teile trennen. In Alkohol unlöslich ist ein in der Hitze geschmolzenes,

¹⁾ Vgl. Anthracendihydriir aus Anthrachinon. Topf u. Liebermann A. 212. 5.

leichtflüssiges Oel, das beim Erkalten zu einer festen, spröden Masse erstarrt und nicht näher untersucht wurde. Aus dem alkoholischen Filtrate scheidet sich ein schwach gelblicher Körper aus (Fp. 90—95°), der sich zwar in alkoholischem Kali löst, aber beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfällt. In Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff ist er schon in der Kälte äusserst leicht löslich, etwas schwerer in Eisessig und Aether. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig stieg der Schmelzpunkt auf 93—96°. (Ausbeute 1,7 g.).

0.1384 g. Subst.: 0.4733 g CO₂, 0.0790 g H₂O

0.1417 g. Subst.: 0.4840 g CO₂, 0.0800 g H₂O

C₂₀ H₁₆. Ber. C = 93.75 H = 6.25

Gef. C = 93.27; 93.15 H = 6.33; 6.27

Die zweite Verbrennung bezieht sich auf die noch zweimal aus Alkohol umkrystallisierte Substanz. Durch 1/2 stündiges Kochen in essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Chromsäure wurde das β-Phenylanthracendihydrür in β-Phenylanthrachinon übergeführt, welches dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt zeigte, wie die durch Kondensation der Phenylbenzoyl-o-benzoensäure gewonnene Verbindung.

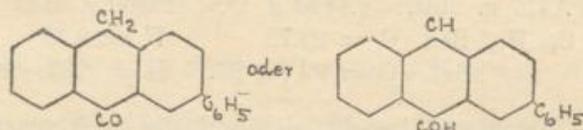
Durch Reduktion von 3 g Phenylbenzoyl-o-benzoensäure mit 6 ccm Jodwasserstoffsäure ohne Phosphor (4 1/2 Stunden bei 135—145°) wurde 1 g rohe Phenylbenzyl-o-benzoensäure gewonnen. Der Rest bestand aus β-Phenylanthranol und dessen Reduktionsprodukten.

Kondensationsversuche mit Phenylbenzyl-o-benzoensäure.

Die Phenylbenzyl-o-benzoensäure lässt sich mit conc. Schwefelsäure nicht kondensieren. Schon nach 2 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur tritt vollständige Sulfierung ein, und die entstandene Sulfosäure giebt beim Oxydieren mit Chromsäure keinen küpenden Körper. Die Sulfosäure krystallisiert aus der wässrigen Lösung in hellgelben, mikroskopischen Krystallnadelchen, die in Wasser und Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur leichtlöslich sind. Mit schwach verdünnter Schwefelsäure tritt keine Kondensation ein, ebensowenig wie durch Schmelzen bei hoher Temperatur mit alkoholischem oder festem Kali, zu dem etwas wasserfreies Natriumacetat zugegeben wurde. Durch 1 1/2 stündiges Kochen einer Lösung von Phenylbenzyl-o-benzoensäure in Eisessig mit Phosphorsäureanhydrid wurde zwar ein in Soda unlösliches Produkt erhalten, das sich klar in alkoholischem Kali löste, das aber der Verbrennung nach ein acetyliertes Derivat des Phenylanthranons zu sein scheint.

Beim Schmelzen (15 Min.) von Phenylbenzyl-o-benzoesäure mit Natriumamid bei ca. 190° bildet sich zuerst eine violette, dann eine grüne Schmelze, die zum allergrössten Teil aus Phenylanthranol besteht. Dieses Kondensationsverfahren wurde aber nicht näher ausgearbeitet, da die glatte Kondensation mit Chlorzink inzwischen gelungen war.

β -Phenylanthranol.



12 g gepulverte Phenylbenzyl-o-benzoesäure werden mit 36 g vorher geschmolzenem und pulverisiertem Chlorzink gut gemischt und 20 Minuten in einem Oelbad bei $180-185^{\circ}$ gehalten. Die Mischung schmilzt hierbei zu einer nicht vollkommen homogenen Schmelze zusammen. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Schmelze gepulvert, mit Salzsäure und Ammoniak ausgekocht, um Chlorzink und eventuell vorhandene unveränderte Säure zu entfernen. Der Rückstand (10.5 g = 93% der Theorie) ist fast reines β -Phenylanthranol. Fp. $143-145^{\circ}$. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf $144-145^{\circ}$, ohne sich durch wiederholtes Umkrystallisieren mehr zu verändern. Das β -Phenylanthranol stellt ein schwach gelbliches Krystallpulver dar und wird in fast farblosen Krystallen gewonnen, wenn man die alkoholische Lösung mit etwas Tierkohle auskocht.

0.1265 g Subst.: 0.4117 g CO_2 , 0.0580 g H_2O
 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}$ Ber. C = 88.9, H = 5.2
 Gef. C = 88.76, H = 5.1

Der Körper küpft nicht mit alkalischem Hydrosulfit. Frisch dargestellt löst er sich mit gelber Farbe und intensiv gelber Fluorescenz in siedender, verdünnter Natronlauge, wonach ihm in diesem Zustande nur die Anthranolformel zukommen kann. In methyl-alkoholischem Kali löst sich das β -Phenylanthranol leicht zu einer rötlichgelben, intensiv gelb fluorescierenden Lösung und scheidet sich aus dieser Lösung nicht aus, wenn sie mit Wasser verdünnt wird. In Toluol, Xylol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Chloroform ist es schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich, in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich beim Erwärmen, in Ligroin schwer löslich auch in der Hitze,

1 g β -Phenylanthranol löst sich in ca. 25 ccm siedendem Aethylalkohol. In conc. Schwefelsäure giebt es eine rötlichgelbe Lösung mit grünlichgelber Fluorescenz.

β -Phenylanthrachinon aus β -Phenylanthranol.

a) Über Dibrom- β -Phenylanthranol¹⁾.

0,5 g β -Phenylanthranol werden durch gelindes Erwärmen in 30 ccm Eisessig gelöst und zu der erkalteten, klaren Lösung 0,57 g (2 Mol.) Brom in 5 ccm Eisessig zugegeben. Die Reaktion tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch ein, schon nach halbstündigem Stehen ist die Lösung vollständig entfärbt. Sie wird über Nacht stehen gelassen und nachher eine halbe Stunde in lebhaftem Sieden gehalten, wobei das gelöste Dibrom- β -Phenylanthranol unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung glatt in β -Phenylanthrachinon übergeht. Die vorher lichtgelbe Lösung nimmt hierbei eine dunklere Farbe an. Das β -Phenylanthrachinon wird durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt, abfiltriert und mit etwas Natronlauge und Wasser nachgewaschen. Aus diesem zwischen 150—158° schmelzenden Rohprodukt — einem hellen, schwach bräunlichgelben Körper — gewinnt man durch langsames Auskrystallisierenlassen aus Methylalkohol das β -Phenylanthrachinon in kleinen, harten, rötlichgelben Kryställchen. Fp. 156—158°. Die Ausbeute betrug ca. 62% der Theorie. Für die Analyse wird bei 120—125° getrocknet.

0.1330 g Subst.: 0.4075 g CO₂, 0.0533 g H₂O
 C₂₀ H₁₂ O₂. Ber. C = 84.50, H = 4.22,
 Gef. C = 84.36, H = 4.40,

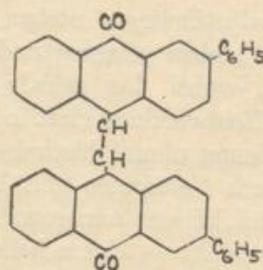
b) Durch Oxydation mit Chromsäure.

1 g β -Phenylanthranol wird mit 0.75 g CrO₃ (der 1 $\frac{1}{2}$ fachen Menge der Theorie) in Eisessig 1 Stunde im Sieden gehalten, die klare Lösung in Wasser gegossen, mit Sodalösung neutralisiert und mehrmals ausgeäthert. Der beim Eindampfen des Aethers erhaltene Rückstand (0.8 g) wird zur Entfernung von unverändertem Phenylanthranol mit Natronlauge ausgekocht, nachher mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit bei ca. 60—70° geküpt, abfiltriert und das β -Phenylanthrachinon durch Luftleinleiten als ein hellgelbes bei 154—157° schmelzendes Pulver ausgefällt. Ausbeute 0.4—0.5 g. Durch Auskrystallisieren aus Methylalkohol wird es in reinem Zustande gewonnen.

¹⁾ Analog dem Anthrachinon aus Anthr I. Fr. Goldmann B. 20. 2436 (1887).

Wird die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur mit der theoretisch berechneten Menge Chromsäure ausgeführt, so bekommt man ein Gemisch von β -Phenylanthrachinon (ca. $\frac{1}{3}$) mit einem nicht küpenden, aus Toluol krystallisierenden Körper (Fp. 222—223°), der seinen Eigenschaften und der Elementaranalyse nach als ein dem Dianthron entsprechendes Diphenylderivat aufzufassen ist. Um sicher festzustellen, ob dieser Körper wirklich vorhanden war, wurde folgender Kontrollversuch gemacht.

Diphenyl-dianthron.¹⁾



2 g β -Phenylanthranol, in siedendem Eisessig gelöst, werden allmählich mit 18 g Eisenchloridlösung (1.8 g FeCl_3 in 16.2 g H_2O) versetzt unter gleichzeitigem Zufügen von Eisessig, um das β -Phenylanthranol in Lösung zu halten. 1 Stunde wird am Rückflusskühler im Sieden gehalten, wobei eine kleine Menge Diphenyldianthron (Fp. 221—223°) sich ausscheidet. Die essigsäure Lösung wird mit Wasser verdünnt. Das Diphenyldianthron scheidet sich hierbei als eine hellgelbe, oelige Masse aus, die sich beim Kochen zu einem leicht zu entfernenden Harzkuchen zusammenballt. Es wird mit doppelnormaler Natronlauge gut auskocht, um β -Phenylanthranol zu entfernen, der ungelöste grünliche Rückstand in siedendem Toluol gelöst und die Lösung mit Tierkohle ausgekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Diphenyldianthron in kleinen, gelblichweissen bei 221—223° schmelzenden Kryställchen aus. Die Ausbeute beträgt 1,1 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren ist der Schmelzpunkt scharf 222—222,5° (uncorr.) Für die Analyse wird bei 110° getrocknet.

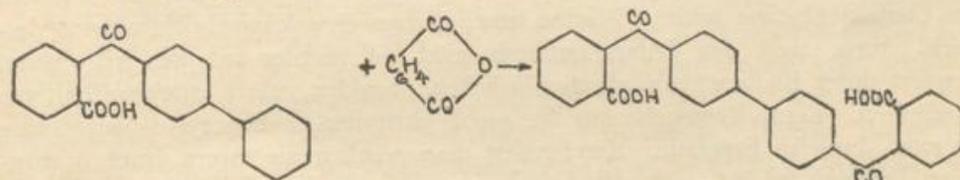
0.1265 g Sbst.: 0.4180 g CO_2 , 0.0557 g H_2O
 $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Ber. C = 89.22, H = 4.83
 Gef. C = 89.41, H = 4.85

¹⁾ Analog dem Dianthron aus Anthranol. Dimroth B. 34. 222 (1901).

Die Substanz küpt nicht mit alkalischem Hydrosulfit, löst sich aber leicht in alkoholischem Kali. Die Darstellung dieses Körpers in Analogie zur Darstellung des Dianthrone aus Anthranol, ebenso wie sein Verhalten gegen Baeyers Reagens auf doppelte Bindungen, mit dem er nicht reagiert, zeigen, dass hier das dem Dianthron entsprechende Diphenylderivat vorhanden ist, was auch durch seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung bestätigt wird. Es mag hier daran erinnert werden, dass von Limpricht ¹⁾ das entsprechende Dimethyldianthron, obwohl auf anderem Wege, erhalten worden ist.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Phenylbenzoyl-o-benzoensäure in Nitrobenzollösung.

Zu Grunde lag, der Gedanke, folgenden Uebergang zu bewerkstelligen.



Eine Reihe von Versuchen wurden zwischen 90° und 140° angestellt, aber ohne Erfolg. Die Darstellung der Diphenyldiphtaloylsäure, bezw. des β -Dianthrachinonyls auf diesem Wege ist jedenfalls nicht möglich. Der allgemeine Reaktionsverlauf ist schon in der Einleitung erwähnt worden, und mag deshalb nur folgender Versuch als Beispiel mitgeteilt werden. —

2 g Phenylbenzoyl-o-benzoensäure, 2 g Phtalsäureanhydrid, 30 g Nitrobenzol und 4 g Aluminiumchlorid wurden 3 Stunden bei 105—108° gehalten. Nach dem allgemeinen Verfahren wurde von Thonerde, Nitrobenzol und Phtalsäure befreit. In Natronlauge löslich waren 1,2 g unveränderte Phenylbenzoyl-o-benzoensäure. Aus dem alkaliunlöslichen, hellgelben Rückstande liess sich durch Auskochen mit Methylalkohol 0,2—0,3 g β -Phenylanthrachinon isolieren, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in hellgelben, schön ausgebildeten, bei 157—158° schmelzenden Krystallen gewonnen wurde. In Methylalkohol ungelöst blieb ein hellbrauner, nicht küpender und in alkoholischem Kali unlöslicher Körper, der sich in conc. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe löste. Für die Analyse wurde bei 120° getrocknet.

¹⁾ A. 314. 241 (1901).

0.1375 g Subst: 0.4145 g CO₂, 0.0615 g H₂O
 C₆₀ H₃₈ O₇, Ber. C = 82,76, H = 4,36
 Gef. C = 82,21, H = 4,96

Die Analyse stimmt wohl am besten mit einem Körper C₆₀ H₃₈ O₇ oder (C₂₀ H₁₂ O₂)₃·H₂O, der durch Wasserabspaltung aus drei Molekülen Phenylbenzoyl-o-benzoesäure (C₂₀ H₁₄ O₃) entstanden sein könnte. Es mag darauf hingewiesen werden, dass Limpricht und Wiegand¹⁾ durch Erhitzen der Toluylo-benzoesäure oder deren Chlorid ähnliche hochmolekulare Kondensationsprodukte erhalten haben.

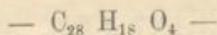
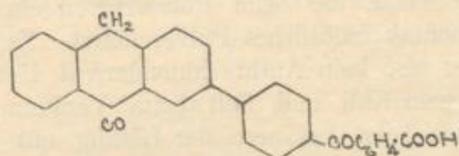
In der Hoffnung, im Aluminiumchlorid ein geeignetes Kondensationsmittel für die Phenylbenzoyl-o-benzoesäure zum β -Phenylanthrachinon gefunden zu haben, wurden Parallelversuche angestellt, um dieselbe in Nitrobenzollösung mit Aluminiumchlorid zu kondensieren. Hierbei zeigte sich merkwürdigerweise, dass bei Gegenwart von Phtalsäureanhydrid die Ausbeuten an β -Phenylanthrachinon besser waren. Die Parallelversuche ohne Phtalsäureanhydrid, das hier offenbar als Kontaksubstanz wirkt, lieferten nur spurenweise kühende Substanz, vielleicht auch, weil das Chloraluminium jetzt viel leichter mit dem Nitrobenzol reagiert unter Bildung von alkaliunlöslichen, dunklen, stark stickstoffhaltigen Produkten. Kontrollversuche mit der nicht phenylierten Benzoyl-o-benzoesäure lieferten dasselbe Ergebnis. Kondensiert man nämlich die Säure durch 6 stündiges Erhitzen bei 80–90° mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzollösung, so bekommt man nur spurenweise Anthrachinon. Wiederholt man denselben Versuch bei Gegenwart von Phtalsäureanhydrid, so beträgt die Ausbeute an Anthrachinon ca. $\frac{1}{20}$ der benutzten Menge Benzoyl-o-benzoesäure.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Phenylbenzyl-o-benzoesäure.

Lässt man die Reaktion in Nitrobenzollösung bei 60° vor sich gehen, so bekommt man ein stickstofffreies, in Soda, Ammoniak, Kali- und Natronlauge unlösliches, in alkoholischem Kali zum grössten Teil lösliches Produkt, wahrscheinlich ein Gemisch von etwas β -Phenylanthranol mit einem hochmolekularen Kondensationsprodukt der Phenylbenzyl-o-benzoesäure (Gef. C = 81,00, H = 4,39), das aber nicht näher untersucht wurde. Arbeitet man mit Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel, so bekommt man eine Mischung von unveränderter

¹⁾ A. 311, 178. (1900).

Säure und einem in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz, in Soda leichtlöslichen Körper, in dem wahrscheinlich eine Phthaloylsäure des β -Phenylanthranols, vielleicht



vorhanden sein wird. Beim Arbeiten mit Ligroin als Verdünnungsmittel liess sich dieser Körper in etwas besserer Ausbeute gewinnen.

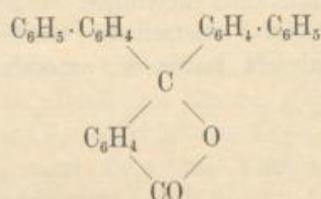
2 g Phenylbenzyl-o-benzoesäure, 3 g Phtalsäureanhydrid, 6 g Aluminiumchlorid und 25 ccm Ligroin (Sp. 80–90°) werden 3 Stunden am siedenden Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird wie gewöhnlich aufgearbeitet, der erhaltene, gelbe Harzkuchen mit Sodalösung behandelt und aus dem sodalöslichen Teil die unveränderte Phenylbenzyl-o-benzoesäure durch Auskochen mit Ligroin entfernt. Der ungelöste Rückstand (1.7 g) wird mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht. Durch langsames Eindunstenlassen der grünlich fluorescierenden Lösung wird ein zum Teil krystallinisches, bei 150–160° schmelzendes Produkt gewonnen. Ausbeute 0.8 g.

0.1374 g Subst.:	0.4025 g CO ₂ ,	0.0664 g H ₂ O
C ₂₈ H ₁₈ O ₄ .	Ber. C = 80.38,	H = 4.31
	Gef. C = 79.89,	H = 5.36

β) Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Diphenyl unter Verwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel.

5 g (1 Mol.) Diphenyl, 14,5 g (3 Mol.) Phtalsäureanhydrid, beide fein gepulvert, werden mit 50 g Nitrobenzol übergossen und nachher mit 17.5 g (2 Mol.) Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaktion tritt sofort unter Selbsterwärmung und Chlorwasserstoffentwicklung ein, und man bekommt eine dunkel-

γ) Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Diphenyl unter Verwendung von Phtalsäureanhydrid als Lösungsmittel. Bildung von Bi-Diphenylphtalid.



Ein Gemisch von 4 g Diphenyl, 16,8 g Aluminiumchlorid und 80 g Phtalsäureanhydrid wird im Oelbad innerhalb einer halben Stunde auf 130° erhitzt und die Schmelze 1 Stunde bei 130—135° gehalten, wonach die äusserst lebhafteste Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hat. Die erkaltete, dunkel rotbraune Schmelze wird wie gewöhnlich mit Salzsäure und Wasser zersetzt und gut ausgekocht, um Thonerde und Phtalsäure zu entfernen. So gewinnt man ein hellgraues, in Ammoniak und Natronlauge unlösliches Pulver, das sich aber beim Erhitzen leicht in alkoholischem Kali mit schwach grünlicher Farbe löst. Verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so entsteht kein Niederschlag, wohl aber, wenn man mit conc. Salzsäure ansäuert. Die Substanz wird mit Ammoniak und Natronlauge ausgekocht und der ungelöste Rückstand (6 g) in 10 prozentigem Kali in der Siedehitze gelöst und durch ein Faltenfilter direkt in verdünnte Essigsäure einfiltriert. Der entstandene, voluminöse, schwach rötlich gefärbte Niederschlag wird mit Wasser, nachher mit wenig Alkohol und Aether nachgewaschen und für die Analyse bei 50—60° getrocknet:

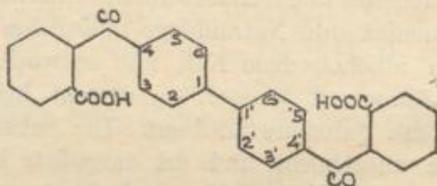
0,1207 g Sbst.:	0,3850 g CO ₂ ,	0,0530 g H ₂ O
C ₃₂ H ₂₂ O ₂ .Ber.	C = 87,67,	H = 5,02
Gef.	C = 86,99,	H = 4,88

Die Unlöslichkeit in Ammoniak, Soda, Natron- und Kalilauge, ebenso wie das Verhalten gegen alkoholisches Kali deutet auf einen lactonartigen Körper hin. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird die Lactonbindung aufgespalten, und die Substanz geht als Oxycarbonsäure in Lösung, um beim Ansäuern wieder als Lacton auszufallen. Die Substanz sintert von ca. 135° an und schmilzt sehr unscharf bei ca. 160°. Wird sie längere Zeit (14 St.) bei 115° getrocknet, so schmilzt sie zu einer dunkelbraunen Masse zusammen, die sich jetzt in methylalkoholischem Kali nicht, wohl aber in äthylalkoholischem Kali löst. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv dunkelblauer Farbe. Die bei 115° getrocknete Substanz ist in Alkohol, Aether und Ligroin ganz unlöslich, in Eis-

essig, Essigäther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte leicht, in der Hitze sehr leicht löslich, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton spielend löslich schon in der Kälte. Aus keinem dieser Lösungsmittel liess sich aber der Körper in krystallisiertem Zustande gewinnen. Durch Auskochen der dunklen Benzollösung mit Tierkohle und Versetzen des klaren Filtrates mit Alkohol bekommt man die Substanz als ein farbloses, amorphes, bei 230—250° schmelzendes Pulver.

δ) *Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Diphenyl ohne Lösungsmittel, durch Zusammenbacken und Verarbeitung der entstehenden Diphenyldiphtaloylsäure auf Phtaloyldiphenylphtaloylsäure und β-Dianthrachinonyl.*

4.4'-Diphenyl-diphtaloylsäure.



10 g (1 Mol) Diphenyl und 38.4 g (4 Mol.) Phtalsäureanhydrid werden sorgfältig gepulvert und mit 79.2 g gepulvertem Aluminiumchlorid in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben innig gemischt. Innerhalb ca. $\frac{1}{2}$ Stunde wird im Oelbad auf 100° erhitzt und 9 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Bei ca. 70—80° beginnt eine lebhaftere Chlorwasserstoffentwicklung, das Reaktionsgemisch wird grün, nachher rotbraun. Nach dem Erkalten wird mit Wasser und Salzsäure zersetzt, wobei der entstandene zusammengesinterte Kuchen in amorphe, hellbraune Flocken übergeht, die sich beim Einleiten von Dampf in die salzsaure Flüssigkeit zu einer braunen, zusammengesmolzenen Masse zusammenballen. Es wird mehrmals durch Dampfeinleiten mit Wasser ausgekocht, um die Phtalsäure zu entfernen, bei welcher Operation fast kein unverändertes Diphenyl übergeht. Der gepulverte Harzkuchen wird in möglichst wenig Ammoniak in der Siedehitze gelöst, von wenig ungelöster, mit alkalischem Hydro-sulfit küpender Substanz (ca. 1 g Phenylantrachinon) abfiltriert, und das klare Filtrat nach dem Erkalten vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt bis zur schwach sauren Reaktion, wobei die Säure in Form von amorphen, braunen Flocken in feiner Verteilung ausfällt. Es wird jetzt in ca. 4 Liter Wasser ge-

gossen und 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur turbiniert, wobei die letzten Spuren von Phtalsäure in Lösung gehen. Die letzterwähnte Extraktion wird noch einmal mit derselben Wassermenge wiederholt, und das gewonnene Produkt bei 110° getrocknet, wobei es zu einer dunkelbraunen Masse zusammenschmilzt. Die Ausbeute betrug 21–22 g.¹⁾ Beim Pulverisieren giebt der spröde Harzkuchen ein stark elektrisches, hellbraunes Pulver, das in verdünnter Natronlauge klar löslich ist. Die alkalische Lösung giebt aber beim Erwärmen mit Natriumhydrosulfit eine dunkle, rötlichbraune Küpe, ein Verhalten, das sich am einfachsten erklären lässt, wenn man das Vorhandensein einer Phtaloylsäure irgend eines Anthrachinonderivates — in diesem Falle der des β -Phenylanthrachinons annimmt.²⁾ Ihre Bestätigung findet diese Annahme durch die Isolierung einer einseitig kondensierten Diphtaloylsäure aus dem mit conc. Schwefelsäure erhaltenen Kondensationsprodukt.

Die Versuche aus dem Reaktionsprodukt, die Diphenyldiphtaloylsäure in reinem, krystallisiertem Zustande zu gewinnen, scheiterten. In Xylol löst sie sich, ebenso wie in Toluol und Benzol ziemlich schwer zu einer hellgelben Lösung, die beim Erkalten mikroskopische, hellgelbe Kryställchen ausscheidet. Aus 4 g des braunen, ammoniaklöslichen Körpers wurde durch Extraktion mit Xylol 1.9 g des hellgelben, nach dem Trocknen bei 110° , bei 188 – 210° schmelzenden Körpers gewonnen:

$$\begin{array}{l} 0.1385 \text{ g Subst.: } 0.3852 \text{ g CO}_2, \quad 0.0505 \text{ g H}_2\text{O} \\ \text{Gef. C} = 75.85, \quad \text{H} = 4.05 \end{array}$$

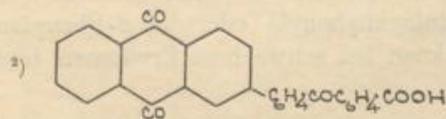
Diphenyl-diphtaloylsäure, $\text{C}_{28} \text{H}_{18} \text{O}_6$. Ber. C = 74.70, H = 4.00

Einseitig kondens.

Diphenyl-diphtaloylsäure,²⁾ $\text{C}_{28} \text{H}_{16} \text{O}_5$. Ber. C = 77.77, H = 3.7

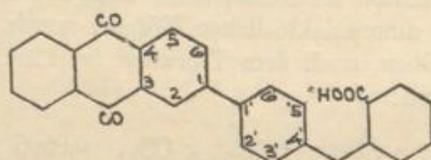
Durch das Umkrystallisieren ist die Substanz also nicht reiner geworden, sie löst sich wie das Rohprodukt in Natronlauge und küpt stark. Da die wahrscheinlich vorhandene Phenylbenzoyl-o-benzoessäure auch aus den in Frage kommenden Lösungsmitteln krystallisiert, schien mir das Reinigen durch Umkrystallisieren nicht zweckmässig. Eher wird man wohl zum Ziel kommen, wenn man

¹⁾ Analyse des Rohprodukts. 0.1321 g Subst.: 0.3650 g CO_2 , 0.0487 g H_2O ,
Gef. C = 75.35, H = 4.1



die verschiedene Löslichkeit von Salzen zur Reinigung benutzt. Durch Kondensation des rohen Säuregemisches mit conc. Schwefelsäure hoffte ich aber, leichter und schneller zum β -Dianthrachinonyl zu gelangen. Da, wie schon Elbs und Kaiser¹⁾ festgestellt haben, die Phenylbenzoyl-o-benzoesäure hierbei leicht in eine wasserlösliche Sulfosäure übergeführt wird, während β -Dianthrachinonyl dabei unsulfiert bleiben dürfte, erschien es mir vorteilhafter, das Gemisch direkt weiter zu kondensieren und das Kondensationsprodukt durch Auskochen mit Wasser und Ammoniak von der beigemengten Sulfosäure zu reinigen. Wenn das oben erhaltene Säuregemisch wirklich Diphenyl-diphtaloylsäure enthielt, musste das durch die Kondensation entstandene β -Dianthrachinonyl aus dem ammoniakunlöslichen Rückstände leicht in reinem Zustande zu erhalten sein, eine Vermutung, die sich als richtig erwies.

3,4-Phtaloyl-diphenyl-4'-Phtaloylsäure.



1 g aus Xylol einmal umkrystallisierte, unreine Diphenyl-diphtaloylsäure wurde in 30 g conc. Schwefelsäure gelöst und 5 Stunden auf 100° erhitzt. Es wurde in Wasser gegossen, abfiltriert und, um die wasserlösliche Sulfosäure der dem Ausgangsprodukt beigemengten Phenylbenzoyl-o-benzoesäure zu entfernen, mit Wasser ausgekocht, bis das Waschwasser vollkommen farblos war. Durch folgendes Auskochen mit Ammoniak lässt sich die einseitig kondensierte Diphtaloylsäure leicht isolieren (Ausbeute 0.26 g). In Ammoniak ungelöst blieb das β -Dianthrachinonyl (0.45 g). Die halbcondensierte, schwefelfreie Säure wurde für die Analyse bei 145° getrocknet.

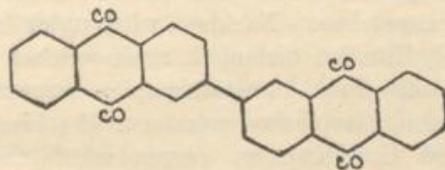
0.1229 g Subst.:	0.3470 g CO ₂ ,	0.0440 g H ₂ O
C ₂₈ H ₁₆ O ₅ . Ber.	C = 77.77,	H = 3.70
	Gef. C = 77.00,	H = 3.97

Die Substanz sintert von ca. 210° an und schmilzt unscharf zwischen 217—230°. Die Phtaloylsäure des Phtaloyldiphenyls oder des β -Phenylanthrachinons löst sich auch nach dem Trocknen bei schwachem Erwärmen leicht in

¹⁾ S. Fussnote S. 14.

verdünntem Ammoniak zu einer klaren, lichtgelben Lösung; in verdünnter Natronlauge ist sie schwerlöslich, und die alkalische Lösung giebt mit Natriumhydrosulfit eine intensiv dunkelrote Küpe; in alkoholischem Kali ist sie äusserst schwer löslich. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist rötlich gelb. Die Analyse stimmt zwar nicht gut, da es aber Scholl und Seer¹⁾ gelungen ist, analoge einseitig kondensierte Diphtaloylsäuren beim Naphtalin, Diphenol und Methyl-diphenylamin zu isolieren, darf man auch hier ohne nähere Untersuchung wohl behaupten, dass wirklich ein einseitig kondensiertes Produkt der Diphenyl-diphtaloylsäure vorhanden ist.

β-Dianthrachinonyl.



8 g Diphenyldiphtaloylsäure werden in 250 g conc. Schwefelsäure gelöst und 10 Stunden auf 100° erhitzt. Es wird in Wasser gegossen, abfiltriert und die entstandene Sulfosäure mit Wasser ausgekocht. In Wasser unlöslich sind 5.2 g. Die einseitig kondensierte Diphtaloylsäure wird durch Auskochen mit verdünntem Ammoniak entfernt und das zurückbleibende rohe *β*-Dianthrachinonyl (5.1 g) durch Umkrystallisieren aus ca. 250 ccm Nitrobenzol gereinigt. Beim Umkrystallisieren geht fast die Hälfte verloren.

Für die Analyse wurde bei 210° getrocknet.

0.1353 g Subst.: 0.3993 g CO₂, 0.0495 g H₂O
Gef. C = 80.49, H = 4.06

Es wurde noch einmal aus Nitrobenzol umkrystallisiert und von neuem analysiert.

0.1260 g Subst.: 0.3737 g CO₂, 0.0405 g H₂O
C₂₈ H₁₄ O₄. Ber. C = 81.16, H = 3.38
Gef. C = 80.89, H = 3.57

¹⁾ Chr. Seer. Dissertation. Karlsruhe, 1908.

Das β -Dianthrachinonyl schied sich aus Nitrobenzol in gut ausgebildeten, bräunlich gelben Kryställchen aus, die sich in conc. Schwefelsäure zu einer hellgelben Lösung lösten. Die Substanz schmolz in einem Salpeterbad erhitzt bei 383—385° (uncorr.)

b) Versuche zur Darstellung des β -Dianthrachinonyls aus β -Jodanthrachinon.

*β -Jodanthrachinon.*¹⁾

25 g β -Amidoanthrachinon werden in 250 ccm conc. Schwefelsäure unter Turbinieren bei Zimmertemperatur gelöst, die Lösung mit Eiswasser abgekühlt und 9 g (theoretisch 8 g) fein gepulvertes Natriumnitrit allmählich innerhalb einer halben Stunde zugegeben. Nachher wird unter fortwährender Kühlung mit Eiswasser noch 2½ Stunden turbiniert, nach welcher Zeit eine mit Wasser verdünnte Probe noch mit Jodkaliumstärkepapier reagiert. Man lässt nun die conc. schwefelsaure Lösung tropfenweise zu ca. 1½ Litern Eis fließen, wobei für gute Kühlung und Umrühren zu sorgen ist, filtriert das ausgeschiedene Diazosulfat rasch ab und extrahiert durch Turbinieren mit reinem Wasser (ca. 5 l) von gewöhnlicher Temperatur das wasserlösliche Diazosulfat von unlöslichen Nebenprodukten. In Wasser ungelöst blieb ein dunkelbrauner Körper (2 g), der zum grössten Teil aus in verdünnter Natronlauge mit intensiv roter Farbe löslichem β -Oxyanthrachinon besteht. Der alkalilösliche Teil giebt eine intensive, dunkelrote Köpe, die ungebeizte Baumwolle schwarzbraun anfärbt.

Zu der klaren Lösung des Diazosulfates giebt man 25 g Jodkalium in wenig Wasser gelöst, wobei das Anthrachinondiazoniumjodid als ein brauner, voluminöser Niederschlag ausfällt. Man lässt über Nacht stehen, hält dann ½ Stunde in lebhaftem Sieden, wobei unter Stickstoffentwicklung das hellrote β -Jodanthrachinon entsteht, filtriert ab und wäscht mit etwas verdünnter Natriumbisulfatlösung und Wasser nach und trocknet bei ca. 110°. Die Ausbeute beträgt ca. 30 g (Fp. 155—162°).

Das Jodanthrachinon wird aus einer Retorte im Vacuum überdestilliert, gepulvert, mit etwas Natriumbisulfatlösung behandelt und wieder destilliert. So wurden 20 g reines β -Jodanthrachinon — ein hellgelber, krystallinischer Körper — gewonnen. (53.4% der Theorie).

¹⁾ Kauffer B. 37,60 (1904) diazotiert mit Amylnitrit und gewinnt 67—75% der theoretischen Ausbeute an β -Jodanthrachinon.

Kupferschmelze des β -Jodanthrachinons.¹⁾

20 g β -Jodanthrachinon und 20 g Kupferpulver werden in einer Reibschale innig zerrieben und im Reagenrohr in Kohlensäure-Atmosphäre in ein Metallbad von 200° eingetaucht. Die Temperatur wird langsam gesteigert, bei ca. 210—215° bildet sich ein lockeres Sublimat von gelben Krystallnadeln, und bei 230° tritt die Reaktion ein unter lebhafter Entwicklung des gelben Sublimates, wobei die Temperatur im Inneren rasch auf 330° steigt unter Festwerden der Schmelze. Die äussere Temperatur wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde bei ca. 230—240° gehalten, nachher noch eine Stunde bei 300°. Man lässt im Kohlensäurestrom erkalten, zerreibt die erstarrte Schmelze und trennt vom Kupfer durch Küpen mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit.

Zu diesem Zwecke wird das Reaktionsgemisch $\frac{1}{2}$ Stunde mit 400 ccm fünfprozentiger Natronlauge und 20 g festem Natriumhydrosulfit bei 60—70° turbiniert. Man lässt kurze Zeit absitzen und filtriert durch ein grosses Faltenfilter. Der Rückstand wird mit alkalischer Hydrosulfitlauge derselben Stärke und Temperatur nachgewaschen, bis das Filtrat fast farblos wird. Hierzu wurden nochmals 20 g Natriumhydrosulfit und 400 ccm Natronlauge verwendet. Das mit Anthrachinon vermengte β -Dianthrachinonyl wird aus der Küpe durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff ausgefällt und scheidet sich hierbei zuerst schwarzgrau aus, nimmt aber nachher eine hellbraune Farbe an. Es wird abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute beträgt 12.2 g eines bräunlich grauen Pulvers. Zur Entfernung des beigemengten Anthrachinons wird zweimal mit je 720 ccm Eisessig ca. $\frac{3}{4}$ Stunden ausgekocht und mit Eisessig nachgewaschen. (12 g Anthrachinon lösen sich in ca. 720 ccm siedendem Eisessig). Das ungelöste, hellbraune β -Dianthrachinonyl (7.5 g) wird durch Umkrystallisieren aus ca. 650 g Nitrobenzol gereinigt, so gewinnt man das β -Dianthrachinonyl (Ausbeute 6.1 g. — ca. 50% der Theorie auf β -Jodanthrachinon berechnet) in reinem Zustande, als ein bei 381—383° schmelzendes, hell gelblichgraues Krystallpulver mit silbernem Metallglanz.

0.1365 g Sbst.: 0.4064 g CO₂, 0.0440 g H₂O
 C₂₈ H₁₄ O₄. Ber. C = 81.16, H = 3.38
 Gef. C = 81.20, H = 3.58

¹⁾ Vergl. Scholl. B. 40. 1896 (1907). 2,2'-Dimethyl-1,1'-Dianthrachinonyl.

Mansfeld. Dissertation. Zürich 1907.

2. Nitrierung und Amidierung des β -Dianthrachinonyls.

Nitrierung des β -Dianthrachinonyls.

Dinitro- β -dianthrachinonyl.

Die Nitrierung wurde zuerst in conc. Schwefelsäure mit fein gepulvertem Kaliumnitrat¹⁾ ausgeführt. Mit der berechneten Menge Kaliumnitrat wurden nach 24 Stunden langem Stehen bei Zimmertemperatur 0.55 Prozent Stickstoff weniger gefunden, als die Theorie für Dinitrodianthrachinonyl verlangt. Nitriert man wie vorher und erhitzt dann 2 Stunden auf 50° unter Turbinieren, so enthält das gewonnene Produkt 0.4 Prozent Stickstoff zu wenig. Aus diesem Produkte liess sich kein reines Dinitro- β -Dianthrachinonyl gewinnen. Nur aus Nitrobenzollösung wurde ein undeutlich krystallinisches Produkt gewonnen, das aber 1,3 Prozent Stickstoff zu wenig enthielt. In den meisten anderen Lösungsmitteln ist das Nitrierungsprodukt unlöslich oder sehr schwerlöslich. Mit einem Ueberschuss von Kaliumnitrat wird das β -Dianthrachinonyl bei Zimmertemperatur übernitriert.

Es wurde nun mehrere Nitrierungsversuche mit conc. Salpetersäure ausgeführt. In gewöhnlicher conc. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.42 löst sich das β -Dianthrachinonyl auch nicht beim Kochen; beim Erwärmen mit einer concentrirteren Säure (1.52) auf 60–70° tritt sofort klare Lösung ein. Lässt man aber die klare Lösung dann 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so enthält das Produkt 1 Prozent Stickstoff zu viel.

Kocht man wieder 0.3 g amorphes aus conc. Schwefelsäure durch Wasserzusatz ausgefälltes β -Dianthrachinonyl mit 18 ccm Salpetersäure (1.455) am Rückflusskühler, so bekommt man nach 3 $\frac{3}{4}$ Stunden klare Lösung. Nach 5 Stunden 10 Minuten wurde in Wasser gegossen und das ausgeschiedene, hellgelbe Nitrierungsprodukt mit Wasser ausgekocht. Für die Analyse wurde bei 150° getrocknet.

0.1643 g Sbst.: 8.6 ccm N (26°, 752.5 mm).

C₂₈ H₁₂ O₈ N₂. Ber. 5.55 % N

Gef. 5.75

Arbeitet man hier wiederum mit 2 g Substanz und 120 ccm Salpetersäure (1.455), so muss man die Lösung länger im Sieden halten. Nach 10 Stunden bekommt man ein Rohprodukt mit 5.51 % Stickstoff. Auch hier gelang es nicht das Dinitro- β -Dianthrachinonyl durch Krystallisation in reinem Zustande zu gewinnen.

¹⁾ Vgl. 1-Nitro-2-Methylanthrachinon. Römer B. 16,696 (1883).

Reduktion des Nitrierungsproduktes.¹⁾

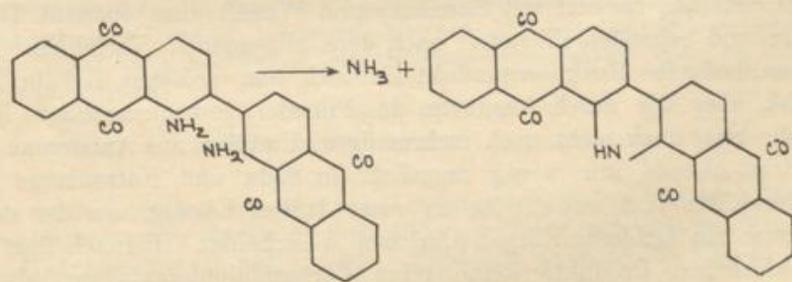
Diamido- β -dianthrachinonyl.

1 g rohes Dinitro- β -Dianthrachinonyl ($N = 5.51$) wird in einer Reibschale feucht zerrieben, mit Wasser (im Ganzen 60 g) in einen Kolben gespült, 10 g Na₂S — aq zugegeben und das Ganze 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt sofort Farbumschlag von hellgelb in grünlichgelb ein, eine Farbe, die beim Erwärmen über schwarz und braun in dunkel braunrot übergeht. Das Reduktionsprodukt wird mit Wasser gut ausgekocht und bei 130° getrocknet. Es ist ein rotbraunes Pulver, das noch nicht unterhalb 400° schmilzt. Beim Erhitzen auf sehr hohe Temperatur tritt Zersetzung ein, ohne dass Ammoniakentwicklung zu beobachten wäre.

0.1693 g Sbst.: 9.2 ccm N (26°, 762.5 mm)
 C₂₈ H₁₆ O₄ N₂. Ber. N = 6.31
 Gef. N = 6.05

Ebensowenig wie der Dinitrokörper liess sich dieses Reduktionsprodukt umkrystallisieren. Gegen alkalisches Hydrosulfit verhält es sich wie der Nitrokörper, man bekommt nämlich beim Erwärmen eine dunkle, rotbraune Küpe die ungebeizte Baumwolle ebenso anfärbt. Beim Auswaschen an der Luft wird die Farbe etwas heller. Die frische, noch feuchte Anfärbung schlägt mit Salzsäure in hellgelb um, eine Farbe, die aber durch Auswaschen mit Wasser wieder in braunrot übergeht, also offenbar auf der Bildung eines Chlorhydrates beruht. Nach dem Trocknen verändert sich diese Farbe nicht mehr mit Salzsäure.

Mit dem rohen Reduktionsprodukte stellte ich einige Kondensationsversuche zum Zwecke der Abspaltung von Ammoniak, entsprechend der Gleichung



¹⁾ Vgl. 1 Amido-2-Methylanthrachinon. Scholl B. 40. 1696. (1907).

an, in der Hoffnung, dass das Kondensationsprodukt sich leichter krystallisieren lassen würde. Zu diesem Zwecke erhitzte ich je 0.5 g des rohen Reduktionsproduktes mit 5 g conc. Salzsäure im geschlossenen Rohr im Bender-Hobein'schen Bombenofen.

Nach 10 stündigem Erhitzen auf 300° war die Substanz vollständig verkohlt, und die schwarze Masse küpte weder mit alkalischem Hydrosulfit noch mit Zinkstaub und Natronlauge. Die nach 10-stündigem Erhitzen auf 200°, bezw. 240–250° erhaltenen Produkte zeigten eine etwas dunklere, rötlichbraune Farbe als der benutzte Amidokörper, enthielten aber zu viel Stickstoff (4.7 bezw. 4.03 Prozent, statt für $C_{28}H_{13}O_4N$ ber. $N = 3.26$). Beim Küpen und Anfärben verhielten sie sich wie der Amidokörper, nur war die Küpe ebenso wie die Anfärbung etwas dunkler rotbraun als bei dem Amidokörper. Uebrigens sei, was diese Verhältnisse anlangt, auf den theoretischen Teil verwiesen.

3) Synthese des 2, 3, 6, 7-Diphtaloylcarbazols.

3, 6-Carbazoldiphtaloylsäure.

a) Mit Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel.

10 g Carbazol und 30 g Phtalsäureanhydrid, beide fein zerrieben, werden mit 120 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen, 60 g Aluminiumchlorid zugegeben und das Ganze 4 Stunden am Wasserbade erhitzt. Es bildet sich eine rotbraune Aluminiumchloriddoppelverbindung und entweicht viel Chlorwasserstoff. Nach 4 Stunden hat die Chlorwasserstoffentwicklung fast ganz nachgelassen. Man lässt erkalten, zersetzt mit Salzsäure und Wasser und entfernt Thonerde, Phtalsäure und Schwefelkohlenstoff nach dem allgemeinen Verfahren. Das so gewonnene, hellgelbe Reaktionsprodukt löst sich zum grössten Teil in heissem Ammoniak, aber die durch Ansäuern des Filtrates gewonnene Säure löst sich nicht mehr klar, auch nicht nach mehrmaligem Umfällen aus Ammoniak. Immer bleibt etwas, obwohl nur wenig ungelöst. In Soda und Natronlauge löst sie sich in der Kälte fast vollständig zu einer trüben Lösung, aus der sich aber beim Kochen ein farbloser Körper (Carbazol) ausscheidet. Hiernach liegt in dem ammoniaklöslichen Produkte keine reine Carbazoldiphtaloylsäure, aber auch kein unverändertes Carbazol vor. Carbazol ist ja in Ammoniak ganz unlöslich, in siedend heisser Natronlauge nur spurenweise löslich, und scheidet sich beim Erkalten aus der alkalischen Lösung wieder aus. Das entstandene Rohprodukt

scheint demnach ein aus Carbazol-C-phtaloylsäuren und Carbazol-N-phtaloylsäure bestehendes Gemisch zu sein.¹⁾ Durch andauerndes Kochen mit Ammoniak oder beim Versetzen mit Salzsäure wird letztere Verbindung langsam zu Carbazol und Phtalsäure verseift.

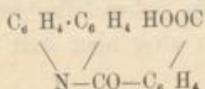
Noch leichter wird die Zersetzung durch kochendes Alkali bewirkt.

Die Substanz wurde deshalb mit Natronlauge einige Zeit ausgekocht und die Carbazol-C-phtaloylsäure aus dem abfiltrierten, alkalischen Filtrate durch Ansäuern mit Salzsäure als eine in der Hitze sich zusammenballende, oelige Masse ausgefällt. Um die bei der Verseifung entstandene Phtalsäure²⁾ zu entfernen, wurde zuletzt noch mit Wasser ausgekocht. Die Ausbeute betrug 3.5 g einer bei 300—301° schmelzenden Substanz. Sie löst sich jetzt schon in der Kälte mit lichtgelber Farbe in verdünntem Ammoniak, Natronlauge und Soda-lösung, und diese Lösungen bleiben klar auch beim Kochen. In Natronlauge ungelöst blieben im Ganzen 6.5—6.6 g unverändertes, bezw. durch Verseifung zurückgewonnenes Carbazol. (Aus Alkohol krystallisiert Fp. 240—241° uncorr.) Die Substanz liess sich nicht durch Umkrystallisieren reinigen. In Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin ist sie unlöslich, in Nitrobenzol ziemlich leichtlöslich, in Benzol, Alkohol, Aceton, Toluol, Xylol und Cumol schwerlöslich, bezw. unlöslich.

Sie wurde über das Bariumsalz gereinigt und zu diesem Zwecke die conc. ammoniakalische Lösung mit Bariumchlorid versetzt, wobei das in Wasser unlösliche, hellgelbe Bariumsalz ausfiel. Es wurde abfiltriert, sorgfältig mit Wasser gewaschen und mit Salzsäure wieder zersetzt. Die so gewonnene Säure (Ausbeute 2 g) war reine Carbazol-diphtaloylsäure. Für die Analyse wurde sie bei 150° getrocknet.

¹⁾ Chem. Zentralblatt 1907. 4. Sept. Bd. II, 817.

R. Stümmer hat durch Erhitzen von 10 g Phtalsäureanhydrid, 10 g (= 0.9 Mol) Carbazol, 15 g Aluminiumchlorid und 1½ l Schwefelkohlenstoff nicht „Carbazol-o-ketobenzoesäure“ (besser Carbazol-C-phtaloylsäure), sondern „N-Carboxylcarbazol-o-benzoesäure“ (besser zu bezeichnen als Carbazol-N-phtaloylsäure)



erhalten. Durch Krystallisation aus Alkohol wurde sie in reinem Zustande gewonnen. Die Carbazol-o-ketobenzoesäure scheint er auch isoliert zu haben und giebt den Schmelzpunkt zu 312° an. (Vgl. Goldschmidt und Lipschitz. Monatshefte f. Chemie. 25. 1164, C. 1905 I. 362), Chem. Zeitung 1907. 84.

²⁾ Scholl und Seer haben auch beim Thiodiphenylamin die Beobachtung gemacht, dass ein Teil der Phtalsäure an die Imidogruppe gebunden und durch längeres Kochen mit Alkali wieder abgespalten wird. Chr. Seer. Dissertation. Karlsruhe. 1908.

0.1244 g Sbst.: 0.3310 g CO₂, 0.0432 g H₂O
 C₂₈ H₁₇ O₆ N · Ber. C = 72,57 H = 3,67
 Gef. C = 72,57 H = 3,86

Durch längeres Erhitzen der Schwefelkohlenstofflösung wird die Ausbeute etwas besser.

5 g Carbazol, 15 g Phtalsäureanhydrid, 30 g Aluminiumchlorid und 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 14 Stunden am Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt wie oben aufgearbeitet. Die Ausbeute an Carbazol-C-diphtaloylsäure betrug 2.2 g — an zurückgewonnenem Carbazol 3.7—3.8 g.

b) Mit Nitrobenzol als Verdünnungsmittel.

Arbeitet man mit denselben Gewichtsverhältnissen, aber nimmt Nitrobenzol statt Schwefelkohlenstoff, so tritt die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung und starker Selbstwärmung ein. Nachdem die Reaktion nach ca. 1½ Stunden nachgelassen hat, wird noch 7 Stunden bei 60° gehalten und das Reaktionsgemisch wie gewöhnlich aufgearbeitet. Die Ausbeute an aus Natronlauge ausgefallter Säure beträgt ca. die anderthalbfache Menge des benutzten Carbazols. Sie stellt ein hellgraues Pulver dar, das sich nicht aus organischen Lösungsmitteln krystallisieren lässt; auch nicht durch Auskochen mit Tierkohle lassen sich die grauen Verunreinigungen entfernen.

Zur Reinigung benutzte ich deshalb ein anderes, obwohl verlustreiches Verfahren. Die conc. ammoniakalische Lösung der Säure wurde mit ca. dem 20 fachen Volumen Wasser verdünnt und ganz wenig Magnesiumsulfatlösung zugegeben. Nach einigen Minuten fällt ein Teil der Säure als Magnesiumsalz aus, ein voluminöser Niederschlag, der die Verunreinigungen mit sich reisst. Es wird abfiltriert und das klare Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei die Carbazoldiphtaloylsäure als ein fast weisses, amorphes Pulver ausfällt. Der Schmelzpunkt ist derselbe (300°), wie bei der in Schwefelkohlenstofflösung erhaltenen Säure. Durch dieses Reinigungsverfahren ging aber fast die Hälfte der rohen Säure verloren.

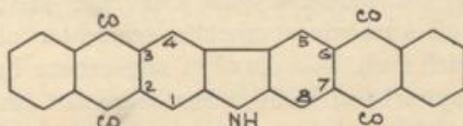
Es wurde wieder bei 150° getrocknet.

0.1206 g Sbst.: 0.3196 g CO₂, 0.0450 g H₂O
 0.3105 g Sbst.: 8.5 ccm N (26°, 754.5 mm)
 C₂₈ H₁₇ O₆ N · Ber. C = 72,57, H = 3,67, N = 3,02
 Gef. C = 72,28, H = 4,14, N = 3,02

Die Carbazoldiphtaloylsäure bildet auch mit Calcium-, Eisen-, Quecksilber-, Zink-, Blei-, Zinn-, Mangan- und Nickel-Salzen in Wasser unlösliche, graue bis schwarze Niederschläge. Mit Kupfersulfat bekommt man ein hellgrünes Kupfersalz.

Mit Rücksicht auf die bei solchen Kondensationen bevorzugte p-Stellung ist es am wahrscheinlichsten, dass die Phtaloylsäuregruppen entweder in die p-Stellung zu der Diphenylbindung oder zu der Imidogruppe eingetreten sind. Zwar erfolgt der Eintritt beim Fluoren¹⁾ in die p-Stellung zu der Diphenylbindung aber, weil durch direkte Nitrierung des Carbazols mit Salpetersäure in Eisessig das 3,6-Dinitrocarbazol²⁾ erhalten wird, so habe ich doch angenommen, dass die beiden Phtalsäuregruppen in die p-Stellung zu der Imidogruppe eingetreten sind, wonach die Säure als 3,6-Carbazoldiphtaloylsäure zu bezeichnen wäre.

2, 3, 6, 7-Diphtaloylcarbazol.



2 g Carbazoldiphtaloylsäure in 50 ccm Schwefelsäure werden 3 Stunden auf 90°, nachher noch 3 Stunden auf 100° erhitzt. Es wird nach dem Erkalten vorsichtig in Wasser gegossen und das ausgeschiedene, braune Kondensationsprodukt sorgfältig mit Wasser und Ammoniak ausgekocht, um entstandene Sulfosäuren und unveränderte Carbazoldiphtaloylsäure zu entfernen. Beim Auskochen mit Ammoniak muss eine sehr verdünnte Ammoniaklösung verwendet werden, weil das Filtrieren sonst zu langsam geht. Der so erhaltene, schwefelfreie Körper (1.2 g) wird durch ca. 2-stündiges Kochen in etwa 600 g Chinolin gelöst, wobei sich schon schöne, goldgelbe, glänzende Krystallnadelchen bilden. Aus der siedend heiss abfiltrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Diphtaloylcarbazol in goldgelben Krystallnadeln aus. Es wird abfiltriert, mit etwas Chinolin, verdünnter Salzsäure, Alkohol und Aether nachgewaschen. Ausbeute 0.45 g (ca. 25% der Theorie).

Bei 240—250° getrocknet.

0.1150 g Subst.: 0.3340 g CO₂, 0.0352 g H₂O

0.2055 g Subst.: 6 ccm N (22.5°, 758.5 mm)

C₂₈ H₁₃ O₄ N·Ber. C = 78.69, H = 3.04, N = 3.28

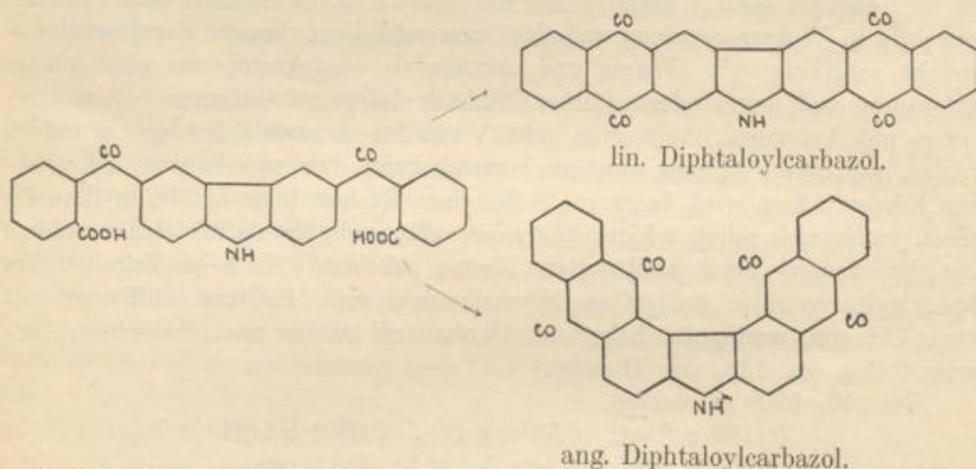
Gef. C = 79.05, H = 3.40, N = 3.29

¹⁾ Goldschmidt und Lipschitz. M. 25. 1164. C. 1905 I. 362.

²⁾ Täuber B. 25. 128 (1892).

Als Krystallisationsmittel lässt sich ebensogut Pyridin verwenden. In Nitrobenzol ist das Diphtaloylcarbazol wieder schwerlöslicher; kocht man z. B. das rohe Kondensationsprodukt mit Nitrobenzol aus, so werden die dunklen Verunreinigungen entfernt, und das Diphtaloylcarbazol bleibt hellgelb zurück. In anderen Lösungsmitteln ist es äusserst schwerlöslich oder ganz unlöslich. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit intensiv rotvioletter Farbe. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern scheint sich beim Erhitzen allmählich zu zersetzen. Bei 450° war es noch nicht geschmolzen. Beim Küpen mit alkalischem Hydrosulfit giebt das Diphtaloylcarbazol eine intensive, dunkelbraune Küpe, welche ungebeizte Baumwolle ebenso anfärbt. Die Farbe schlägt beim Auswaschen mit Wasser oder Säuren in ein leuchtendes Hellgelb um. Diese Farbe ist aber nicht alkaliecht, sie geht nämlich mit Alkalien wieder in braun über — wahrscheinlich durch Salzbildung der Imidogruppe —, ein Braun, das sich allerdings beim Auswaschen mit Wasser wieder in Gelb verwandelt, — offenbar durch Hydrolyse. Man kann die Carbazoldiphtaloylsäure auch durch Schmelzen mit Chlorzink bei 200° kondensieren, das Chlorzink lässt sich aber nur sehr schwer auskochen, und die Ausbeute ist erheblich schlechter, als mit Schwefelsäure.

Bemerken möchte ich noch, dass die oben angegebene lineare Konstitutionsformel für das Diphtaloylcarbazol nicht sicher begründet ist. Die Carbazol-3,6-Diphtaloylsäure kann sich nämlich in zwei verschiedenen Richtungen kondensieren:

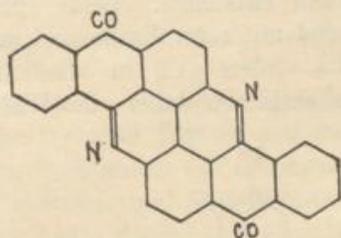


Ich habe vorläufig angenommen, dass diese Kondensation in para-Stellung zur Diphenylbindung des Carbazols erfolgt.

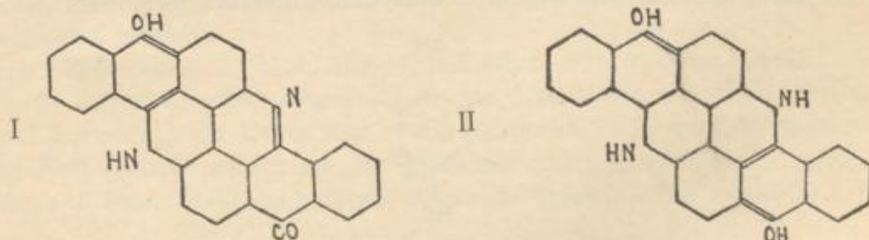
II. Ueber zwei neue Reduktionsprodukte des
Flavanthrens.

Im Anschluss an die Untersuchungen über Flavanthren¹⁾ sind von Herrn Prof. Dr. R. Scholl auch mehrere Reduktionsprodukte dieses Farbstoffs dargestellt worden. Die nähere Untersuchung zweier, durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge erhaltener Reduktionsprodukte wurde mir anvertraut, und wird über das Ergebnis der Arbeit im Folgenden berichtet.

Dem Flavanthren, das bekanntlich u. a. beim Erhitzen von β -Amidoanthrachinon mit Antimonpentachlorid in siedendem Nitrobenzol entsteht, kommt nach den Untersuchungen von Scholl, Holdermann und Mansfeld folgende Konstitutionsformel zu



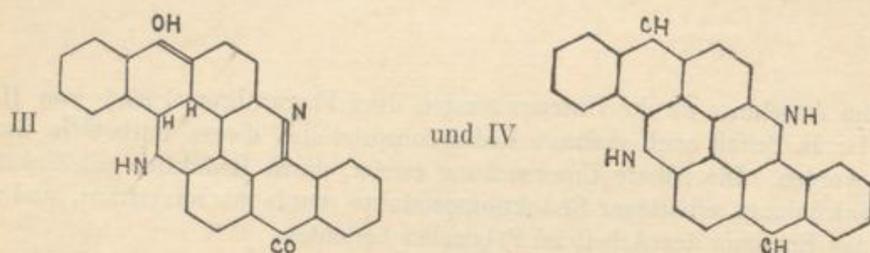
die durch eine eindeutige Synthese bewiesen werden konnte. Bei gelinder Reduktion des Flavanthrens mit alkalischen Mitteln entstehen, wie Scholl und Holdermann²⁾ in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit gezeigt haben, zwei sehr luftempfindliche Reduktionsprodukte von folgender Konstitution



¹⁾ B. 40. 1696 (1907).

²⁾ Von Herrn Prof. Dr. R. Scholl freundlichst mitgeteilt.

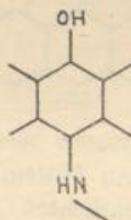
deren erstes sich mit blauer, das zweite mit brauner Farbe in wässrigen Alkalien löst. Bei der Reduktion mit sauren Mitteln (Jodwasserstoffsäure und Phosphor) bilden sich je nach der Temperatur 2 davon verschiedene Produkte, denen folgende Formeln zuzuschreiben sind:



Ein Teil dieser Verbindungen tritt zunächst in Form von Hydraten auf.

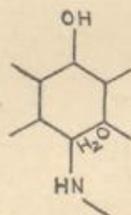
Verschieden von diesen Reduktionsprodukten sind die von mir untersuchten 2 Verbindungen, die durch energisichere Behandlung von Flavanthren mit alkalischen Reduktionsmitteln entstehen. Beide spalten beim Erhitzen gegen 160° 1 Mol H_2O ab und sind mit roter Farbe und prachtvoller Fluoreszenz, die eine (V) in wässrigem, die andere (VI) in alkoholischem Alkali löslich. Die anhydrischen Verbindungen enthalten daher aller Wahrscheinlichkeit nach einen

Amidophenolkern,



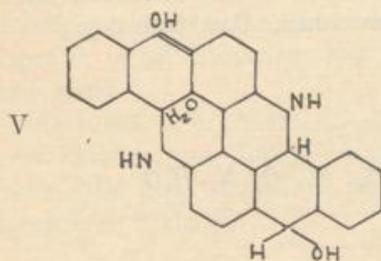
wie die oben formulierte

Verbindung I, an den zugleich in den Hydraten die Wassermolekel gebunden ist:

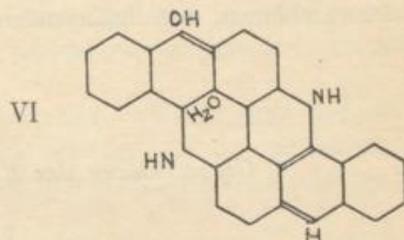


Produkt V verliert bei 300° eine zweite Mol. Wasser unter Uebergang in Produkt VI. Ausserdem liefert sie mit Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkali

leicht Flavanthren, während sich Produkt VI nur schwer und unvollkommen zu Flavanthren oxydieren lässt. Aus diesen Tatsachen ergeben sich unter Berücksichtigung der empirischen Zusammensetzung folgende Konstitutionsformeln für die beiden Produkte V u. VI:



$C_{28} H_{18} O_2 N_2 \cdot H_2O$ (Körper A)



$C_{28} H_{16} ON_2 \cdot H_2O$ (Körper B)

Darstellung der neuen Reduktionsprodukte.

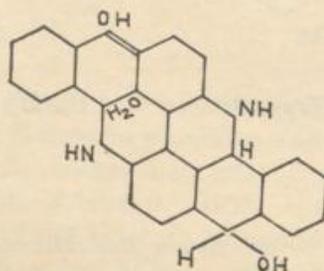
10 g Flavanthren wurden in Wasserstoffgefülltem Kolben mit 400 ccm doppeltnormaler Natronlauge, 200 ccm Wasser und 30 g Zinkstaub versetzt und unter beständigem Schütteln $\frac{3}{4}$ Stunden am siedenden Wasserbade erhitzt, dann der Niederschlag absitzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit siedend heiss, ohne Ausschluss der Luft, durch verschiedene grosse Faltenfilter unter möglichst scharfem Dekantieren in überschüssige verdünnte Essigsäure filtriert. Es entsteht in der Essigsäure sofort ein blauer Niederschlag (A). Der zinkhaltige Rückstand (B) wurde mit siedend heisser verdünnter Natronlauge extrahiert, bis das Filtrat nicht mehr rot war. Die roten Waschwasser können mit Ausnahme des ersten, das man gleichfalls in die verdünnte Essigsäure filtriert, vernachlässigt werden.

Der Niederschlag A wird filtriert, gründlich mit Wasser, Alkohol (worin sich etwas löst) und Aether ausgewaschen und über Nacht auf Thon getrocknet. Da der Körper noch zinkhaltig war, wurde er nochmals in siedend heisser verdünnter Natronlauge gelöst und in verdünnte Essigsäure filtriert. Nach dem Trocknen auf Thon, blaue, metallisch glänzende Brocken. Die Ausbeute beträgt 2 g.

Der Rückstand B wurde mit 10-prozentigem, methylalkoholischem Kali ausgekocht, bis das Filtrat nicht mehr rot war. Aus dem Filtrate scheidet sich das Kaliumsalz fast sofort aus, auch wenn die Lösung mit Wasser verdünnt

wird. Nur beim Verdünnen mit sehr viel Alkohol bleibt die Lösung klar. Die methylalkoholische Lösung wurde deshalb direkt in verdünnte Essigsäure durch ein grosses Faltenfilter filtriert, wobei sich der Körper B als ein blauer Niederschlag ausscheidet. Man filtriert ab, wäscht gut mit Wasser, dann mit etwas Alkohol und Aether nach und trocknet den Niederschlag auf Thon. Er wird so in schwarzblauen, metallglänzenden Brocken gewonnen. Ausbeute 3 g.

Untersuchung des Körpers A. $C_{28}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2O$



Die Substanz wurde im Kohlensäurestrom zuerst bei 50° , dann bei 160° auf konstantes Gewicht gebracht.

Eine zwischen diesen Temperaturen ausgeführte Wasserbestimmung gab:

1.0698 g Subst.:	0.0485 g H_2O
$C_{28}H_{18}O_2N_2(H_2O)$ -Ber.	4.16% H_2O
Gef.	4.62%

Verbrennung der bei 160° getrockneten Substanz:

I.	0.1205 g Subst.:	0.3577 g CO_2 ,	0.0513 g H_2O
II.	0.1306 g Subst.:	0.3860 g CO_2 ,	0.0510 g H_2O

Verbrennung der bei 200° getrockneten Substanz:

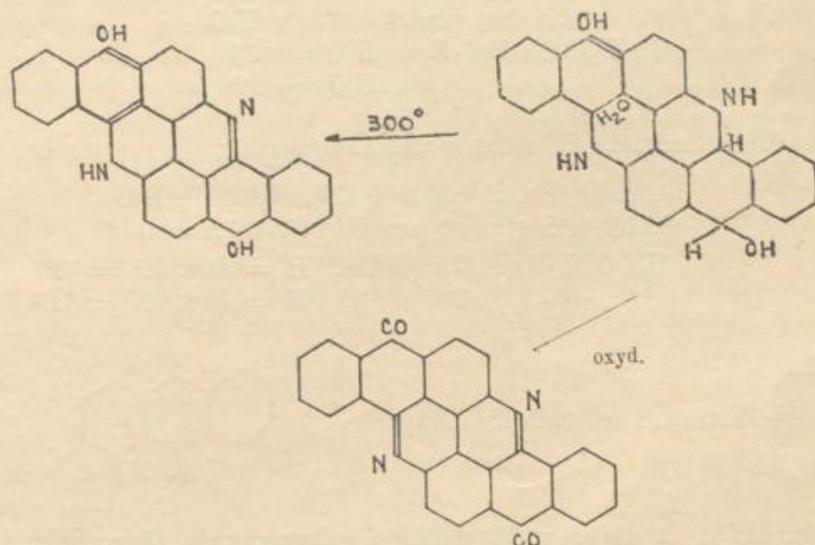
III.	0.1111 g Subst.:	0.3315 g CO_2 ,	0.0426 g H_2O
IV.	0.1447 g Subst.:	8,6 ccm N (21° , 758.5 mm).	

$C_{28}H_{18}O_2N_2$ -Ber.	C = 81.16	H = 4.35	N = 6.76
I, II. Gef.	C = 80.96, 80.61	H = 4.74, 4.35	
III, IV.	C = 81.38	H = 4.26	N = 6.75

Für einen Körper dieser Art, der nicht durch Krystallisation gereinigt worden ist, darf wohl die Uebereinstimmung der Analysen mit der Theorie für $C_{28} H_{18} O_2 N_2$ als genügend erachtet werden.

Durch 2-stündiges Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 300° spaltet der Körper Wasser ab und geht in den Körper B über. Er ist nämlich nun in wässerigem Alkali vollkommen unlöslich geworden, löst sich dagegen, wie der Körper B, in alkoholischem Kali mit einer wundervoll leuchtenden, blutroten Fluorescenz.

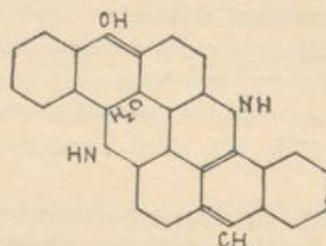
Oxydiert man anderseits die wässerig-alkalische Lösung des Körpers A durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff, so scheidet sich ein gelblichbrauner Niederschlag aus, der sich in seinen küpenden und färbenden Eigenschaften wie Flavanthren verhält,



0.5 g des Körpers A wurden in der Siedehitze in verdünnter Natronlauge gelöst und durch Einleiten von Luft (12 St.) dann von reinem Sauerstoff (12 St.) in die siedende Lösung oxydiert. Das ausgeschiedene Flavanthren wurde abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Aether nachgewaschen und aus Chinolin umkrystallisiert. Für die Analyse wurde bei 250° getrocknet.

0.1097 g Subst.:	0.3295 g CO_2 ,	0.0340 g H_2O
$C_{28} H_{18} O_2 N_2$ Ber.	C = 82.35,	H = 2.94
	Gef. C = 81.91,	H = 3.44

Untersuchung des Körpers B. $C_{28}H_{16}ON_2 \cdot H_2O$



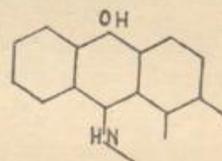
Die Substanz wurde im Kohlensäurestrom zuerst bei 50°, dann bei 160° getrocknet. Eine hierbei ausgeführte Wasserbestimmung gab:

0.7905 g Subst.:	0.0330 g H ₂ O
$C_{28}H_{16}ON_2 \cdot H_2O$ -Ber.	H ₂ O = 4.17
Gef.	H ₂ O = 4.35

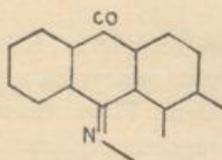
Die bei 160° getrocknete Substanz wurde analysiert.

0.1296 g Subst.:	0.4015 g CO ₂ ,	0.0498 g H ₂ O
0.1731 g Subst.:	11 ccm N (24°, 757,5 mm)	
$C_{28}H_{16}ON_2$ -Ber.	C = 84.84,	H = 4.04, N = 7.07
Gef.	C = 84.49,	H = 4.18, N = 7.09

Einige Versuche, lediglich die Gruppe



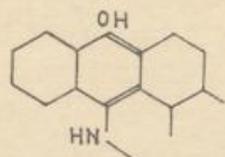
durch Oxydation in die dem Flavanthren entsprechende Chinononimidgruppe



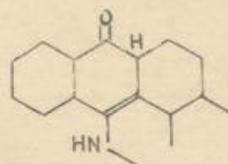
überzuführen, scheiterten. In siedender, wässrig

alkalischer Suspension wird der Körper auch durch 14-stündiges Lufteinleiten nicht verändert, und ebensowenig wird er in mit Alkohol stark verdünnter methylalkoholischer Lösung, auch nicht durch andauerndes Lufteinleiten, oxydiert.

Die Widerstandsfähigkeit der *wässrig alkalischen* Suspension dürfte, abgesehen von physikalischen Ursachen, darauf beruhen, dass die Sauerstoffhaltige Gruppe hier nicht in der luftempfindlichen Enol-, sondern in einer unempfindlichen Ketoform vorliegt:



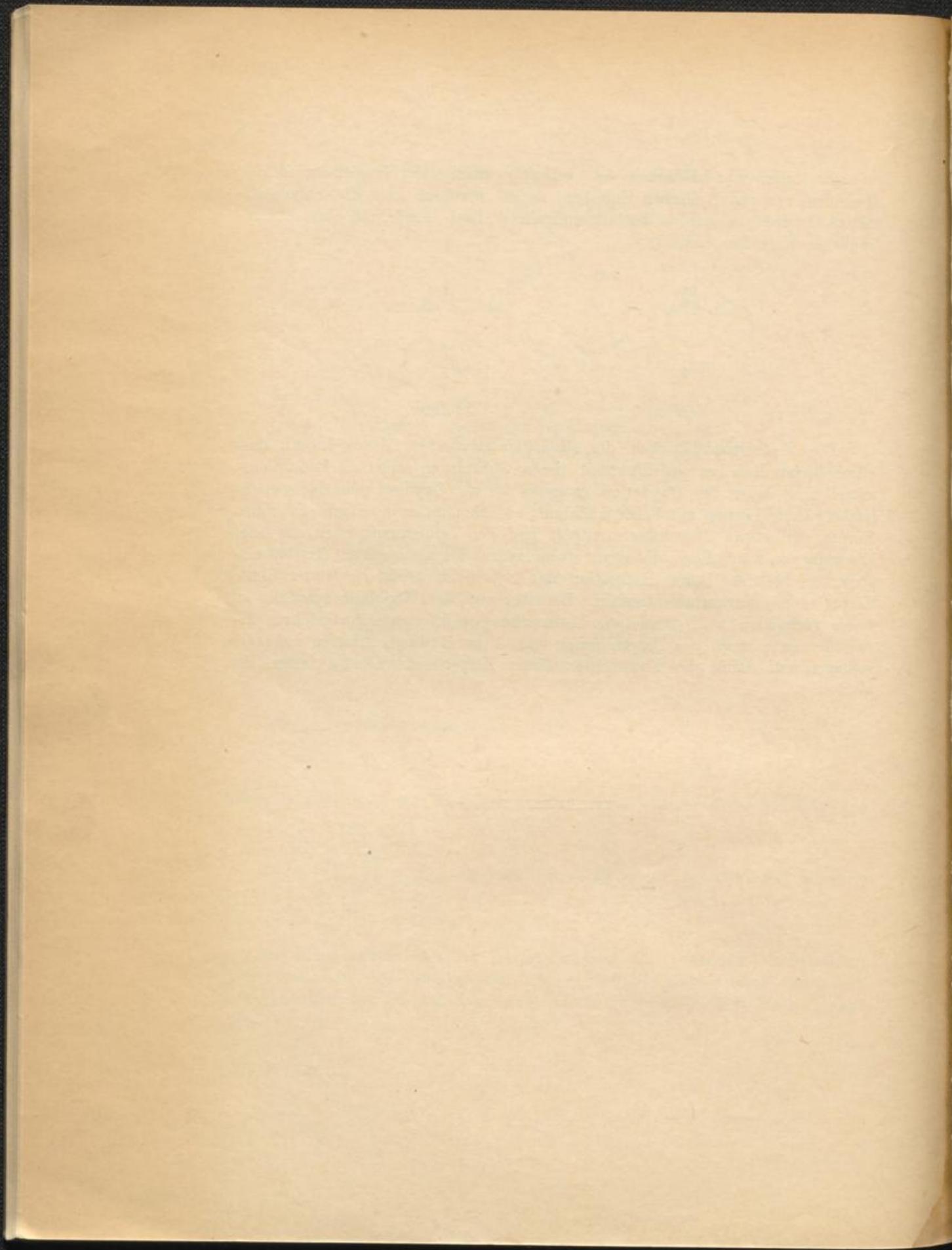
Enolform.

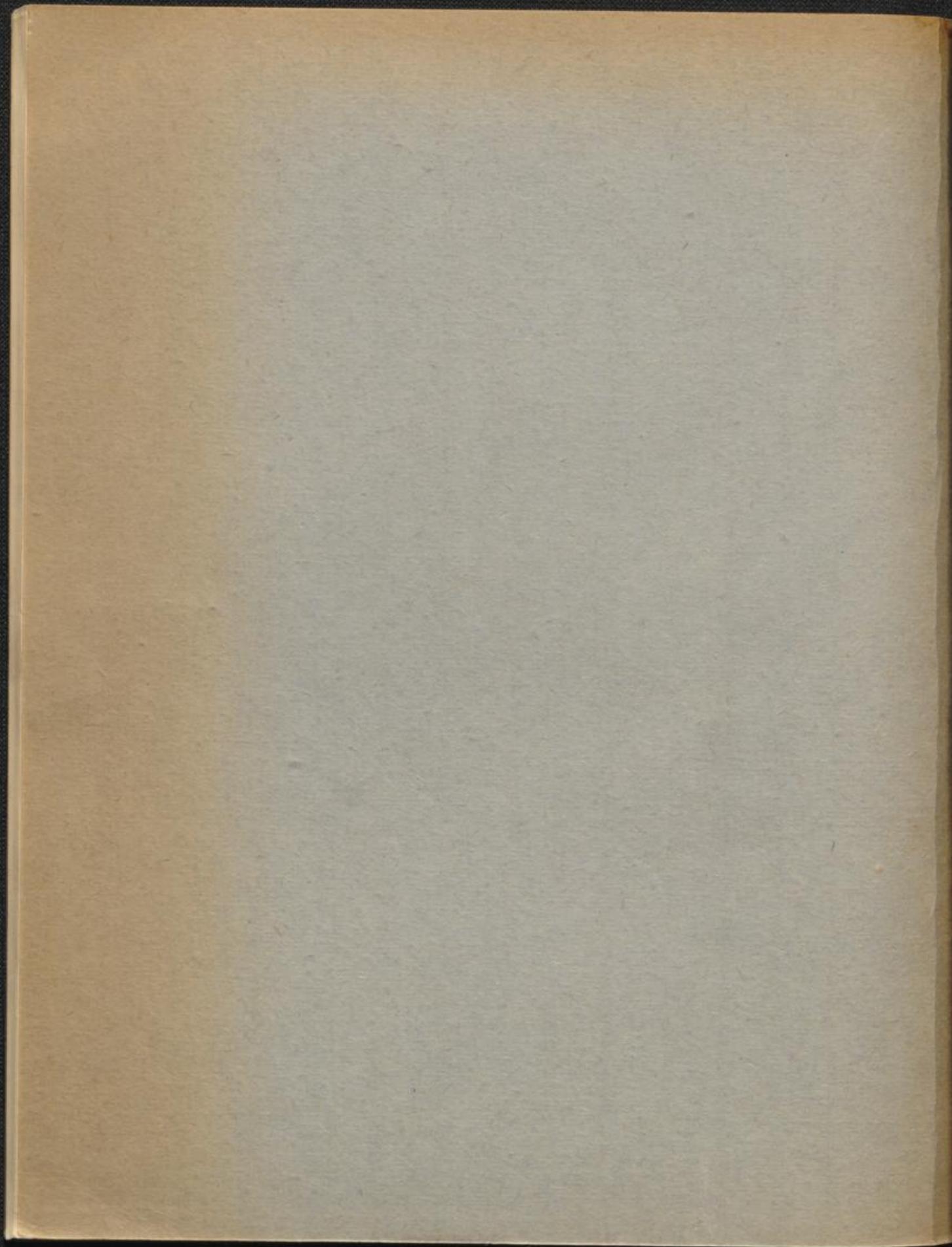


Ketoform.

Die Widerstandsfähigkeit der *alkoholisch-alkalischen* Lösung darauf, dass alkoholisches Kali bei Siedehitze bei diesen Substanzen selbst als Reduktionsmittel und daher der Oxydation entgegen wirkt. Oxydiert man dagegen die letzterwähnte Lösung mit Ferricyankalium, so bekommt man einen olivgrünen Körper, der etwas Flavanthren enthält und der Verbrennung nach aus einer Mischung von wenig Flavanthren mit einem Hydrat des gewünschten Oxydationsproduktes besteht. Durch Extraktion mit Xylol lässt sich der letzterwähnte Körper vom Flavanthren trennen. Da aber von dem Oxydationsprodukt zu wenig vorhanden war, wurde die Untersuchung nicht weiter fortgeführt. Inzwischen war auch die Ueberführung von A in B durch Erhitzen auf 300° gelungen und damit die Konstitution dieser Körper unzweideutig festgestellt worden.









N11< 51953710 090

KIT-Bibliothek

