

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

1. Versuche zur Darstellung von Diphtaloylcarbazolen

Neovius, Werner

1908

1.) Versuche zur Synthese des β -Dianthrachinonyls

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

rohen Dinitro- β -Dianthrachinonyls oder dessen Reduktionsprodukt erhaltene alkaliechte, 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 Phosphorpentachlorid 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 Phosphorpentachlorid 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 Phosphorpentachlorid bei 200—210° bekam ich ein zum grössten Teil ($\frac{2}{3}$) in Natriumkarbonatlösung unlösliches hellgelbes Produkt, das mit alkalischem Hydrosulfit eine intensiv rote Küpe lieferte. Die Substanz wurde geküpt und durch Lufteinleiten 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).

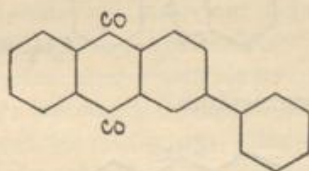
Durch 1-stündiges Erhitzen von Phenylbenzoyl-o-benzoesäure mit gepulvertem Aluminiumchlorid bei 150—160° trat zum Teil Kondensation ein; der grössere Teil war aber noch unverändert.

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 Subst.: 0.3835 g CO₂, 0.0490 g H₂O

C₂₀H₁₂O₂. Ber. C = 84.50, H = 4.22

Gef. C = 84.48, H = 4.40

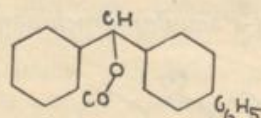
Aus Amylalkohol, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff scheidet sich das β -Phenylanthrachinon ebenfalls aus, aber in weniger guter Ausbeute. In Aether,

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

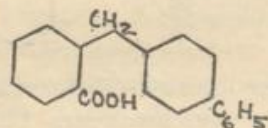
Bei Temperaturen zwischen 270—290° betrug die Ausbeute an aus der Küpe ausgefallter Substanz $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der benutzten Menge Phenylbenzoyl-o-benzoesäure. Die bei Temperaturen zwischen 210 und 240° erhaltenen mit Salzsäure ausgekochten Kondensationsprodukte lösten sich fast vollständig 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 Phenylbenzoyl-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).

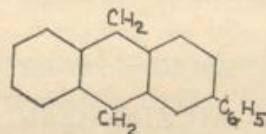
⁴⁾ Hergestellt durch Zugabe von doppelnormalem Ammoniak zu einer doppelt normalen Kupfersulfatlösung bis zur klaren Lösung.

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. Sbst.: 0.4733 g CO₂, 0.0790 g H₂O

0.1417 g. Sbst.: 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.

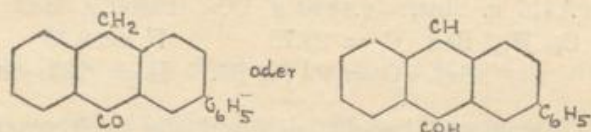
Durch Reduktion von 3 g Phenylbenzoyl-o-benzoensäure mit 6 ccm Jodwasserstoffsäure ohne Phosphor (4 1/2 Stunden bei 135–145°) wurde 1 g rohe Phenylbenzyl-o-benzoensäure gewonnen. Der Rest bestand aus β-Phenylanthranol und dessen Reduktionsprodukten.

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 krypt 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,

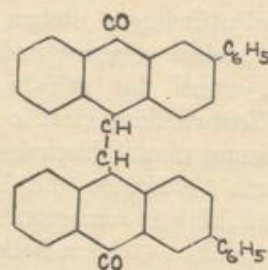
b) Durch Oxydation mit Chromsäure.

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.

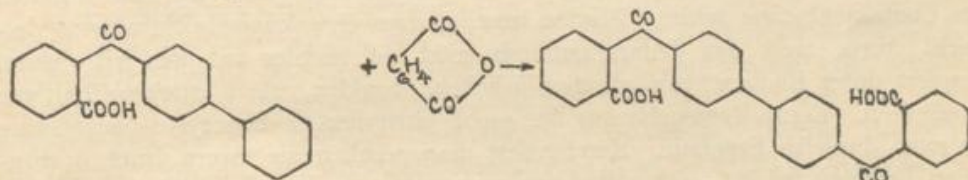
0.1265 g Sbst.: 0.4180 g CO_2 , 0.0557 g H_2O
 $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Ber. C = 89.22, H = 4.83
 Gef. C = 89.41, H = 4.85

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

Die Substanz kpft nicht mit alkalischem Hydrosulfit, löst sich aber leicht in alkoholischem Kali. Die Darstellung dieses Körpers in Analogie zur Darstellung des Dianthrns 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-benzoessäure 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-benzoessäure, 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-benzoessäure. 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 kpender 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 Sbst: 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.

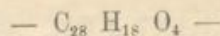
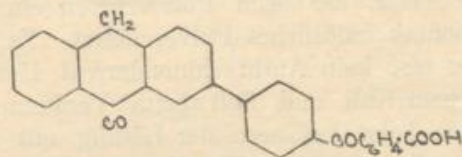
In der Hoffnung, im Aluminiumchlorid ein geeignetes Kondensationsmittel für die Phenylbenzoyl-o-benzoesäure zum β -Phenylanthrachinon gefunden zu haben, wurden Parallelversuche angestellt, um dieselbe in Nitrobenzollösung mit Aluminiumchlorid zu kondensieren. Hierbei zeigte sich merkwürdigerweise, dass 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 stickstoffreies, 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-

braunrote Lösung, die nach einigen Minuten dickflüssiger wird und eine dunkelgrüne Farbe annimmt. 6 Stunden wurde im Oelbad bei 100° gehalten. Nach dem Erkalten wird wie gewöhnlich mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Dampf behandelt. Das erhaltene Reaktionsprodukt bildet eine nach dem Erkalten schwarzbraune, spröde Masse, die beim Pulverisieren ein braunes, in Natronlauge, Soda und Ammoniak unlösliches Pulver liefert. Es küßt nicht mit alkalischem Hydrosulfit, ist also kein Anthrachinonderivat, löst sich aber zum größten Teil in alkoholischem Kali und fällt beim Verdünnen mit Wasser nicht wieder aus; wohl aber beim Ansäuern der Lösung mit conc. Salzsäure. Die Ausbeute betrug 7.5 g. Fp. 80–90°. Für die Analyse wurde bei 40–50° getrocknet.

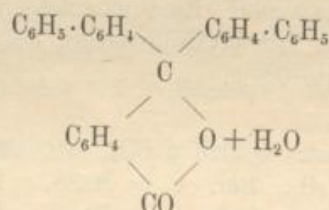
0.1399 g Sbst.: 0.4317 g CO₂, 0.0648 g H₂O

0.1400 g Sbst.: 0.4335 g CO₂, 0.0657 g H₂O

C₃₂ H₂₄ O₃. Ber. C = 84.21, H = 5.26

Gef. C = 84.09, 84.44 H = 5.11, 5.20

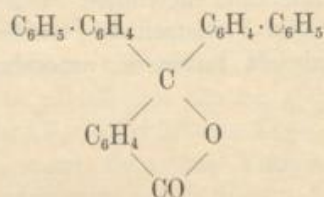
Die Zusammensetzung, ebenso wie die Eigenschaften stimmen am besten mit einem Körper C₃₂ H₂₄ O₃ oder C₃₂ H₂₂ O₂ + H₂ O, der durch Kondensation von zwei Molekeln Diphenyl mit einer Molekel Phtalsäureanhydrid entstanden sein könnte, unter Bildung eines Bi-diphenylphtalids von der Constitution:



Durch Erhitzen auf 150° trat keine, mit einer Abspaltung von einer Molekel Wasser stimmende Gewichtsabnahme ein. Ob die angenommene Konstitution dem Körper in der Tat zukommt, habe ich nicht sicher festgestellt, da es mich zu weit von meiner Aufgabe abgeführt hätte. Nur darauf mag noch hingewiesen werden, dass der Körper dieselbe dunkelblaue Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure zeigt, wie das weiter unten beschriebene in der Phtalsäureanhydridschmelze bei 130° erhaltene Bi-diphenylphtalid.

In Schwefelkohlenstoff, Benzol und Xylol ist das Produkt spielend löslich schon in der Kälte, in Cumol und Nitrobenzol sehr leicht löslich, in Eisessigäther, Toluol, Anilin, Aceton und Eisessig — leicht löslich, in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform teilweise leicht löslich, in Alkohol, Methylalkohol und Aether zum allergrössten Teil unlöslich.

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:

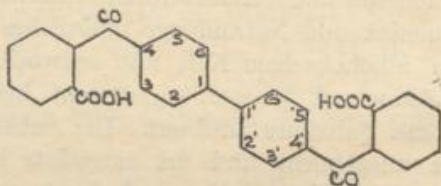
0,1207 g Sbst.:	0,3850 g CO ₂ ,	0,0530 g H ₂ O
C ₃₂ H ₂₂ O ₂ .Ber.	C = 87,67,	H = 5,02
Gef.	C = 86,99,	H = 4,88

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:

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

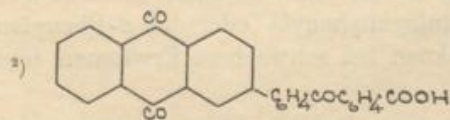
Diphenyl-diphtaloylsäure, $\text{C}_{28} \text{H}_{18} \text{O}_6$. Ber. C = 74.70, H = 4.00

Einseitig kondens.

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

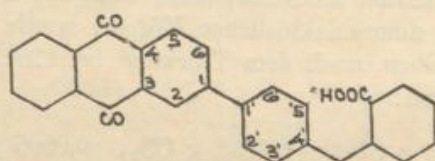
Durch das Umkrystallisieren ist die Substanz also nicht reiner geworden, sie löst sich wie das Rohprodukt in Natronlauge und küpt stark. Da die wahrscheinlich vorhandene Phenylbenzoyl-o-benzoessäure auch aus den in Frage kommenden Lösungsmitteln krystallisiert, schien mir das Reinigen durch Umkrystallisieren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

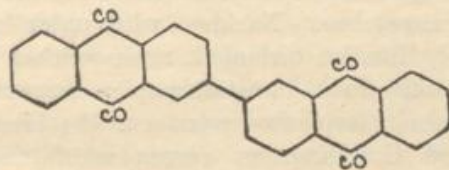
0.1229 g Subst.:	0.3470 g CO ₂ ,	0.0440 g H ₂ O
C ₂₈ H ₁₆ O ₅ . Ber.	C = 77.77,	H = 3.70
	Gef. C = 77.00,	H = 3.97

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 turbinieren, 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.