

# **Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

## **1. Versuche zur Darstellung von Diphtaloylcarbazolen**

**Neovius, Werner**

**1908**

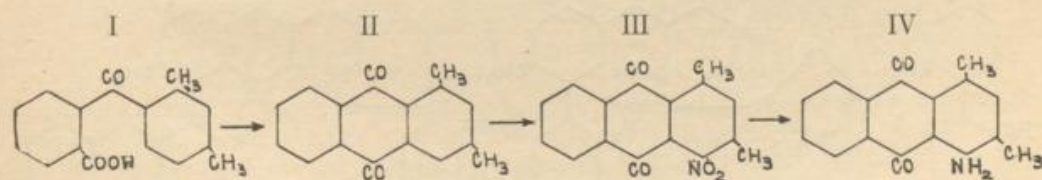
A. Theoretischer Teil und Ueberblick

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

## A. Theoretischer Teil und Ueberblick.

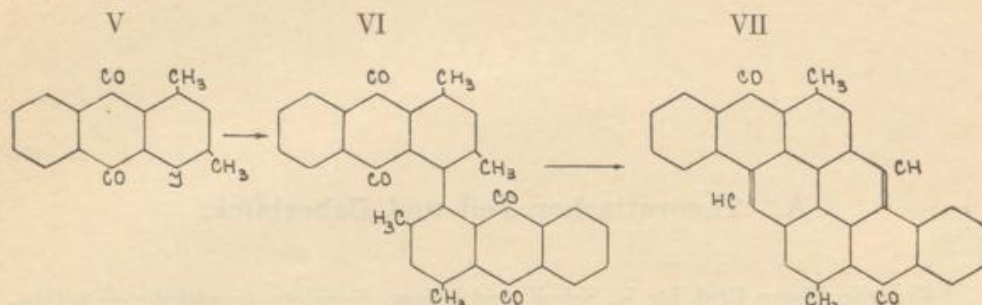
Die von Herrn Prof. Dr. R. Scholl und seinen Schülern ausgeführten erfolgreichen Arbeiten über Flavanthren und Indanthren, von denen das Flavanthren synthetisch dargestellt worden ist, haben eine Reihe von Untersuchungen über die einfachsten Vertreter der Dianthrachinonylreihe und deren Derivate zur Folge gehabt. So sind das  $\alpha$ - und das  $\beta$ -Dianthrachinonyl von Scholl und Holdermann dargestellt, und eine Reihe von Farbstoffen der  $\alpha$ -Dianthrachinonylreihe entdeckt worden. Das  $\alpha$ -Dianthrachinonyl liefert beim Erhitzen in conc. Schwefelsäure mit Kupferpulver das hellgelb anfärbende Helianthron. Aus 2,2'-Dimethyl- $\alpha$ -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 Mansfeld<sup>1)</sup> ausgeführte Synthese des 2,4,2',4'-Tetramethyl- $\alpha$ -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



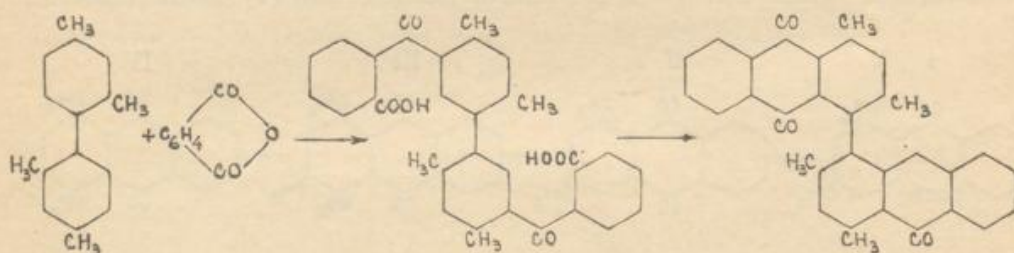
<sup>1)</sup> J. Mansfeld. Dissertation. Zürich (1907).

mit Kupferpulver in das 2,4,2',4'-Tetramethyl- $\alpha$ -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.

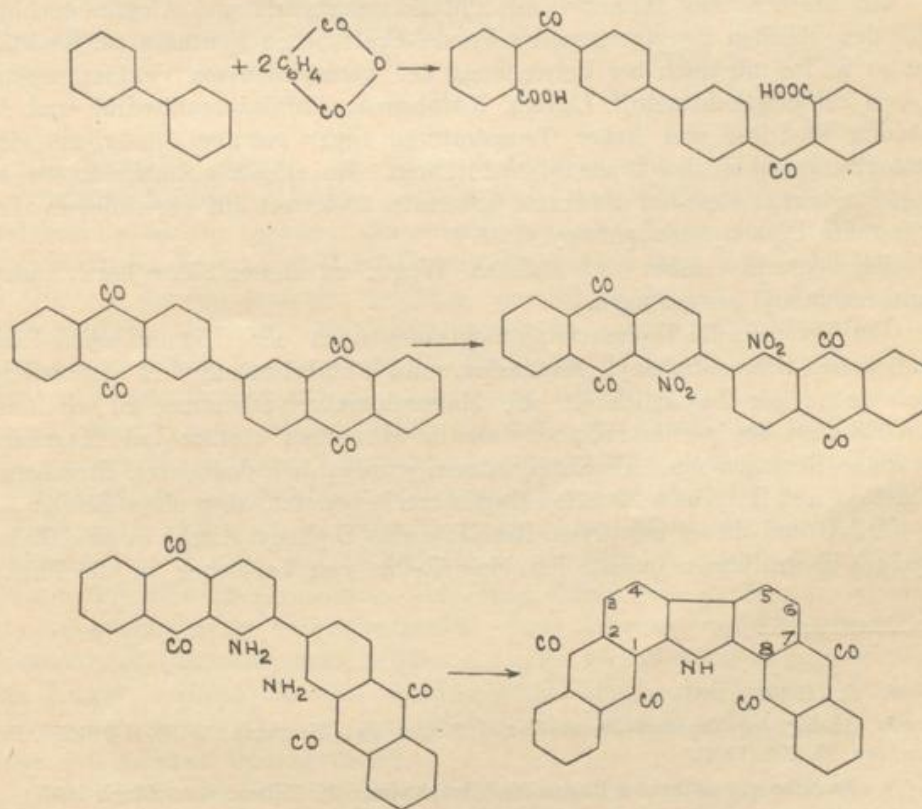
Durch eine noch nicht veröffentlichte Arbeit von Scholl und Michelson <sup>1)</sup> wurde aber ein ganz neuer Weg zur Darstellung von Dianthrachinonylderivaten erschlossen, auf dem man das Arbeiten mit den teuren Jodkörpern vermied. Zur Darstellung des 4,4'-Dimethylpyranthrons wurde *m*-Dixylyl nach 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- $\alpha$ -Dianthrachinonyl lieferte. Das 4,4'-Dimethylpyranthron wurde dann wie früher durch Schmelzen mit Kali gewonnen.



<sup>1)</sup> 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  $\beta$ -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 Wolff<sup>1)</sup> 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  $\beta$ -Dianthrachinonyl zu gelangen.

Ein Versuch, die Diphenyldiphtaloylsäure nach der Grignard'schen Reaktion<sup>2)</sup> aus p-Dibromdiphenyl, Magnesium und Phtalsäureanhydrid darzustellen, scheiterte an der Unmöglichkeit, die Magnesiumalkylverbindung zu erhalten<sup>3)</sup>. Beim Erhitzen des p-Dibromdiphenyls<sup>4)</sup> in absolutem Aether mit Magnesium trat keine Reaktion ein. Als Katalysatoren wurden Jod, Jodbenzol, Brombenzol, Jodmethyl und Baeyers aktiviertes Magnesium<sup>5)</sup> 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-

<sup>1)</sup> B. 14. 2031 (1881).

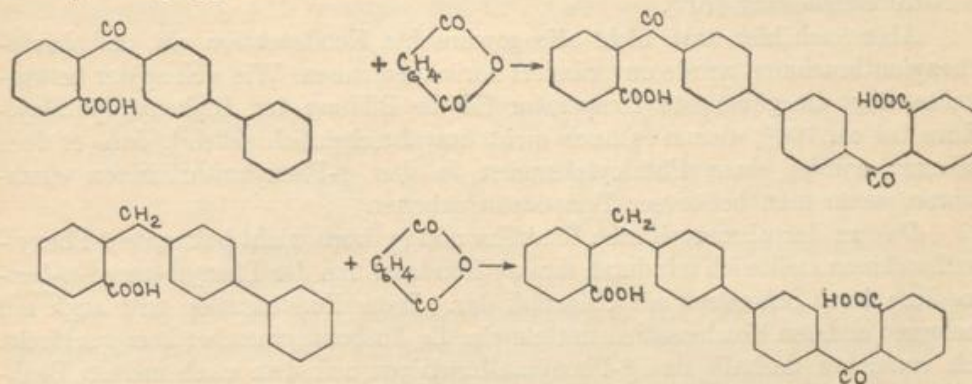
<sup>2)</sup> Analog der Naphtoyl-o-benzoensäure. Pickles und Weizmann C. 1905 I 236,257, Proc. Chem. Soc. 20. 201 (1904).

<sup>3)</sup> Dasselbe gilt auch vom Brom- $\alpha$ -Methylnaphtalin. W. Tritsch. Diss. Zürich 1907.

<sup>4)</sup> 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).

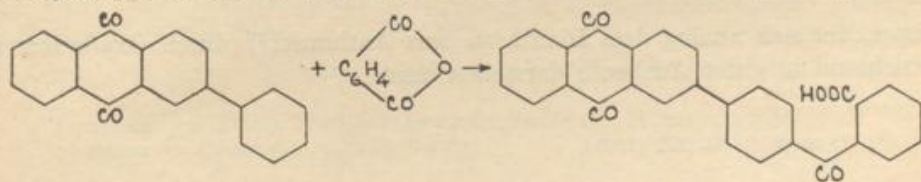
<sup>5)</sup> B. 38. 2759. (1905).

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,  $\beta$ -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  $\beta$ -Phenylanthranol und gleichzeitigen Eintritt einer Phtaloylsäuregruppe entstandenes Derivat vorlag.

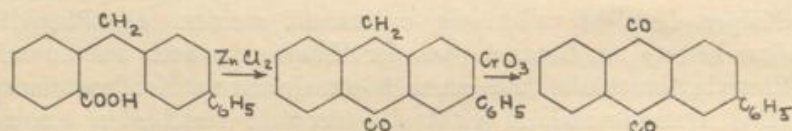
Annehmend, dass die Ursache der Misserfolge in der Gegenwart der freien Carboxylgruppe zu suchen war, kondensierte ich nun die Phenylbenzoyl-o-ben-



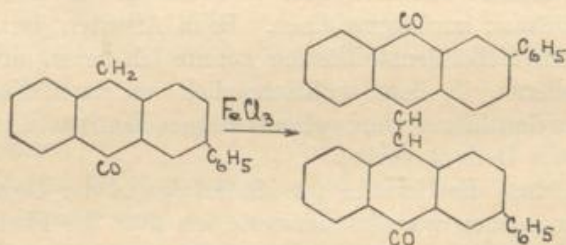
zoesäure zunächst zum  $\beta$ -Phenylanthrachinon und unterwarf dieses der Friedel-Crafts'schen Reaktion mit Phtalsäureanhydrid, sowohl in Schwefelkohlenstoff wie in Nitrobenzollösung ( $70^\circ$ ).

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

Das zu der obenerwähnten Reaktion nötige, noch nicht bekannte  $\beta$ -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  $\beta$ -Phenylanthrachinon aus dem nach meinen Beobachtungen leicht in guter Ausbeute erhaltbaren  $\beta$ -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  $180$ – $185^\circ$  mit Chlorzink verschmilzt.



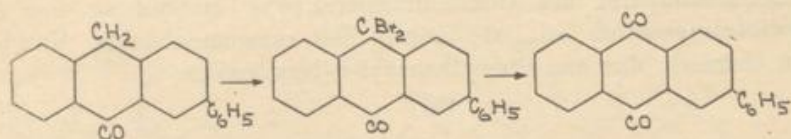
Durch direkte Oxydation mit überschüssiger Chromsäure in essigsaurer Lösung wurde das  $\beta$ -Phenylanthrachinon in etwas besserer Ausbeute gewonnen; wird die Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure ausgeführt, so wird die Ausbeute erniedrigt, durch die Bildung von Diphenyldianthron, — einem



Körper, der sich analog dem Dianthron aus Anthranol<sup>1)</sup> durch Oxydation mit Ferrichlorid in guter Ausbeute darstellen lässt.

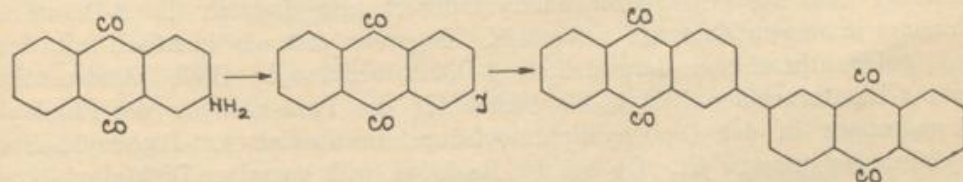
<sup>1)</sup> Dimroth B. 34. 222 (1901).

Die beste Ausbeute an  $\beta$ -Phenylanthrachinon (62 Prozent der Theorie) lieferte mir das Ueberführen des  $\beta$ -Phenylanthranols in Eisessiglösung in Dibrom- $\beta$ -Phenylanthranol, und Zersetzen des Dibromids durch Kochen der essigsäuren Lösung <sup>1)</sup>.



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

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



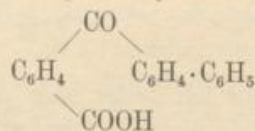
Während das 2,2'-Dimethyl-1,1'-Dianthrachinonyl <sup>2)</sup> sich aus dem Diazosulfat mit Essigsäureanhydrid und Kupferpulver leicht darstellen lässt, gelang es mir nicht das  $\beta$ -Dianthrachinonyl nach dieser Methode zu erhalten. Das  $\beta$ -Anthrachinondiazoniumsulfat, in Essigsäureanhydrid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

<sup>1)</sup> Analog dem Anthrachinon aus Anthranol. Goldmann. B. 20. 2436 (1887).

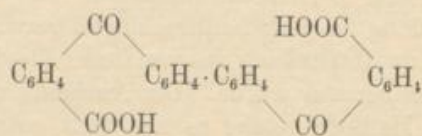
<sup>2)</sup> Mansfeld. Dissertation. Zürich (1907).



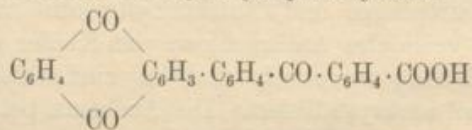
Als ich eben noch mit diesen Versuchen beschäftigt war, gelang mir die früher trotz aller Bemühungen missglückte Einführung zweier Phtalsäurereste in das Diphenyl und Bildung der Diphenyldiphtaloylsäure auf einem ganz einfachen Wege. Es geschah dies in unerwarteter Weise dadurch, dass ich Diphenyl, Phtalsäureanhydrid 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-



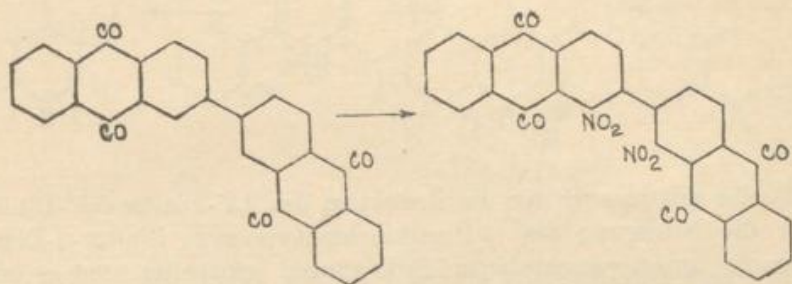
misch wurde direkt mit conc. Schwefelsäure weiter kondensiert, das Kondensationsprodukt aus Nitrobenzol umkrystallisiert und dadurch das  $\beta$ -Dianthrachinonyl in reinem Zustande gewonnen. Es erwies sich als identisch mit dem aus  $\beta$ -Jodanthrachinon dargestellten  $\beta$ -Dianthrachinonyl. Diese Kondensation zum  $\beta$ -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  $\beta$ -Dianthrachinonyls zur Verfügung standen, von denen ich — wenigstens für Laboratoriumsarbeiten in kleinerem Maasstabe der aus  $\beta$ -Jodanthrachinon mit Kupferpulver den Vorzug geben möchte, trat ich an die ursprüngliche Aufgabe, die Darstellung eines Diphtaloylcarbazols (Siehe Formelübersicht auf Seite 5) heran.

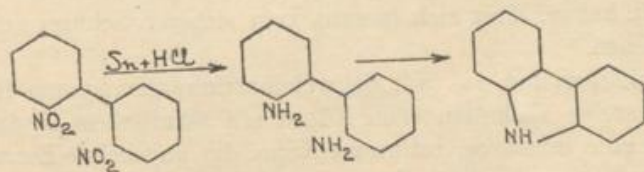
Da bei der Nitrierung des 2-Methylanthrachinons,<sup>1)</sup> ebenso wie bei der

<sup>1)</sup> B. 16. 696 (1883).

Nitrierung des 1, 3-Dimethylantrachinons,<sup>1)</sup> der Eintritt der Nitrogruppe in  $\alpha$ -ortho-Stellung zu der  $\beta$ -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 Carbazolsynthese<sup>2)</sup> 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.



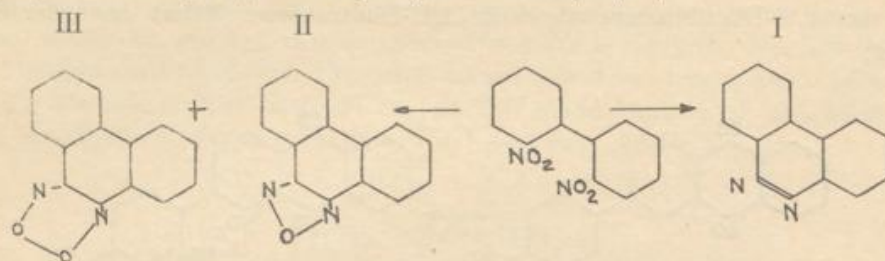
Immerhin ist beim 1,1'-Dinitro-2,2'-Dianthrachinonyl ebensogut wie beim o-Dinitrodiphenyl ein anderer Verlauf der Reduktion bzw. der Kondensation möglich.<sup>3)</sup> Die Reduktion in saurer Lösung mit Zinn und Salzsäure führt zwar beim o-Dinitrodiphenyl zum o-Diamidodiphenyl — einem ziemlich beständigen 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

<sup>1)</sup> B. 40. 1696 (1907).

<sup>2)</sup> B. 24. 197 (1891).

<sup>3)</sup> 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'-Ditolyls<sup>1)</sup>.

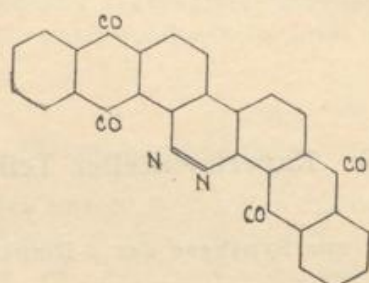
Für die Nitrierung des  $\beta$ -Dianthrachinonyls zum Dinitro- $\beta$ -Dianthrachinonyl wurde unter verschiedenen Bedingungen gearbeitet, und es gelang mir ein Rohprodukt zu erhalten, das zwar den berechneten Stickstoffgehalt zeigte, aus dem sich aber ein reiner Dinitrokörper nicht gewinnen liess. Das erhaltene Rohprodukt war also ein Gemisch von verschiedenen Nitrokörpern, indem wohl aus den schon angeführten Gründen noch ein isomeres Dinitro- $\beta$ -Dianthrachinonyl vorhanden war. Der rohe Dinitrokörper wurde in alkalischer Suspension mit Schwefelnatrium<sup>2)</sup> weiter reduziert, und das entstandene Reduktionsprodukt zeigte einen auf das Diamido- $\beta$ -Dianthrachinonyl<sup>\*</sup> 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- $\alpha$ -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-

<sup>1)</sup> B. 24. 2598 (1891).

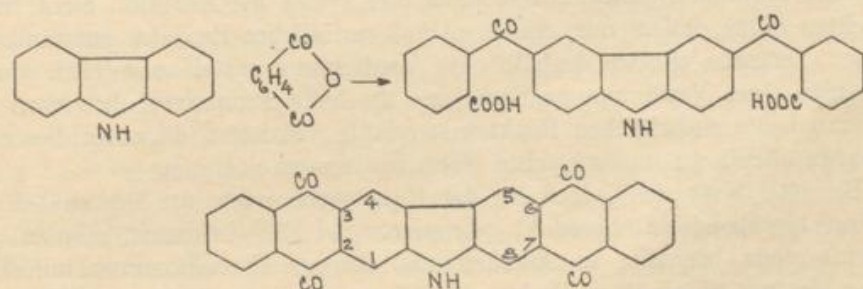
<sup>2)</sup> Analog der Darstellung des 2-Methyl-1-Amidoanthrachinons. Scholl. B. 40. 1696 (1907).

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  $\beta$ -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- $\beta$ -Dianthrachinonyls oder dessen Reduktionsprodukt erhaltene alkaliechte, rotbraune Anfärbung von dem Gehalte an einem 1, 2, 7, 8-Diphtaloylearbazol herrühren könnte.

## B. Experimenteller Teil.

### 1.) Versuche zur Synthese des $\beta$ -Dianthrachinonyls.

#### a) Durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Diphenyl.

Beim Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel bekam ich ausschliesslich die von Elbs<sup>1)</sup> und Kaiser<sup>2)</sup> 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 Thianthren<sup>3)</sup> 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.

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

<sup>2)</sup> Kaiser. A. 257. 95. (1890).

<sup>3)</sup> Untersuchung von Scholl und Seer. Chr. Seer. Dissertation. Karlsruhe, 1908.