

KONDENSATION VON PHTALSÄUREANHYDRID
MIT *o*-DICHLORBENZOL.

Von Munenari TANAKA und Naoko TANAKA.

Eingegangen am 10. Oktober 1928. Ausgegeben am 28. November 1928.

Ueber die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *o*-Chlorphenol ein Zusatz von Borsäure in Schwefelsäure, habe ich schon kurz berichtet. Brauch ich aber Aluminiumchlorid statt Schwefelsäure nach der Vorschrift von Ullmann⁽¹⁾, bekomme ich bei 130° einen schwach gelben Körper, der nach meiner Meinung wahrscheinlich 3'-4'-Oxychlorbenzophenoncarbonsäure⁽²⁾ ist, die ich aber leider nicht in reinen Zustand habe bringen können. Degegen kann *o*-Dichlorbenzol leicht mit Phthalsäureanhydrid mittelst Aluminiumchlorid kondensiert werden. Hierbei entsteht bei 115° 3'-4'-Dichlorbenzophenoncarbonsäure (2), was ganz genau mit der Arbeit von Sprent⁽²⁾ übereinstimmt. Steigert man jedoch die Temperatur bis auf 150° so bekommt man wie mit Drück bei 130° 2-3-Dichloranthrachinon.



Bei dieser Gelegenheit möcht ich noch etwas zu meiner letzten Arbeit⁽³⁾ hinzufügen. Nachdem Herr Mizoshita dieselbe nochmals genau wiederholt hat, fand er folgendes: Er erhitzt *o*-Chlorphenol und Phthalsäureanhydrid mit Borsäure und Schwefelsäure 1 Stunde auf 240° und treibt dann die Temperatur $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 255°, hierbei entsteht ein Gemisch von Alizarin und noch etwas unverändertes 1-Oxy-2-chloranthrachinon. Erhitzt er schliesslich 3 Stunden lang auf 255°, so bildet sich Purpurin.

Experimentaler Teil (bearbeitet bei N. Tanaka)

1. 3'-4'-Dichlorbenzophenoncarbonsäure (2). 15 gr. *o*-Dichlorbenzol, 15 gr. Phthalsäureanhydrid und 30 gr. gepulvertes Aluminiumchlorid werden innig gemischt und erwärmt, hierbei entweicht reichlich Chlorwasserstoff, und die Masse färbt sich bräunlich und wird dickflüssig. Unter Röhren wird dann die Schmelze einige Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten werden Wasser und verdünnte Salzsäure hinzugefügt und geringe Mengen von unverbrauchtem *o*-Dichlorbenzol mit Dampf abgeblasen. Der

(1) Ullmann, D.R.P. 282493.

(2) Sprent u. Dodd, B.R.P. 204528 (1923). Vergl. Heller u. Schülke, *Ber.*, 41 (1908), 3627.

(3) M. Tanaka, *Proc. Imp. Acad.*, 3 (1927), 82 u. 345; B.R.P. 245584, 256068.

braun gelbe Rückstand wird mit 5 proz. Natronlauge erwärmt. Es scheidet sich die 3'-4'-Dichlorbenzophenoncarbonsäure (2) auf Zusatz von Salzsäure als kristallinisch erstarrende Masse aus. Der aus Benzol mit Tierkohle umkristallisierte Körper zeigt den Schmelzpunkt 190° und stellt weisse Nadeln dar.

Analyse: 17.30 mg. Subst. gaben 35.80 mg. CO₂ und 3.75 mg. H₂O.
(Gefunden: C=56.5; H=2.40. Berechnet für C₁₄H₈O₃Cl₂: C=57.0; H=2.71%).

Diese lösen sich gut in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig. Erwärm man die 3'-4'-Dichlorbenzophenoncarbonsäure (2) mit der 10 fachen Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so färbt die Lösung bald gelb unter Bildung von 2-3-Dichloranthrachinon, welche bei 265° schmelzen.

2. 2-3-Dichloranthrachinon. Kondensiert man *o*-Dichlorbenzol mit Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 150° für einige Stunden oder mit Drück bei 130° und arbeitet das Gemisch nach der in oben angegebenen Methode auf, so erhält man gelbe Kristalle. Der aus Eisessig mit Tierkohle umkristallisierte Körper zeigt den Schmelzpunkt 265–267°, gelbe Nadeln bildend.

Analyse: 7.35 mg. Subst. gaben 16.45 mg. CO₂ und 1.20 mg. H₂O.
(Gefunden: C=61.3; H=1.82. Berechnet für C₁₄H₆O₂Cl₂: C=61.7; H=2.17%).

Schmilzt man diese Körper mit Kali, so entsteht Alizarin, was Kirscher⁽¹⁾ schon erwähnte.

3. 1-2-4-Trioxanthrachinon. 10 gr. *o*-Chlorphenol, 32 gr. Phtalsäureanhydrid, 20 gr. Borsäure und 160 gr. konz. Schwefelsäure werden auf 255° erhitzt. Die erhaltene Mischung wird, ohne zu kühlen, in kaltes Wasser gegossen, ausgekocht, abfiltriert und getrocknet. Hierauf wird der Farbstoff mit kochendem Toluol extrahiert und daraus umkristallisiert. Aus Eisessig nochmal umkristallisiert, werden rote Nadeln dargestellt. Schmelzpunkt 256°.

Analyse: 13.49 mg. Subst. gaben 32.4 mg. CO₂ und 3.20 mg. H₂O.
(Gefunden: C=65.7; H=2.63. Berechnet für C₁₄H₈O₅: C=65.7; H=3.13%).

Nov. 1927.

Zentrallaboratorium, Dairen.

(1) Kirscher, *Ann.*, 245 (1887), 348; Grandmougin, *Compt. rend.*, 173 (1921), 717; Liebermann, *Ber.*, 35 (1902), 1780.