

339. S. Gabriel: Ueber Phtalacenderivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLII.]

(Mitgetheilt in der Sitzung am 12. Mai vom Verfasser.)

Da sich die Formel des Phtalacens, $C_{21}H_{16}$, dessen Darstellung in der vorangehenden Arbeit besprochen ist, allein aus der Analyse des Kohlenwasserstoffs nicht mit Sicherheit ableiten lässt, so wurden einige Abkömmlinge desselben bereitet, deren Beschreibung den Gegenstand dieser Notiz bildet.

Phtalacenoxyd, $C_{21}H_{14}O$.

Man gewinnt ein Oxydationsprodukt, wenn man den Kohlenwasserstoff mit Chromsäure zusammenbringt. Am bequemsten verfährt man wie folgt: 2 g Phtalacen werden in siedendem Eisessig gelöst, die Lösung auf ein Wasserbad gestellt, mit 1.5 g fein zerriebenem Kaliumbichromat versetzt und solange unter häufigem Schütteln digerirt, bis Salzpartikeln am Boden nicht mehr wahrzunehmen sind; die grün gewordene Lösung setzt beim Erkalten schön citrongelbe, derbe Krystalle ab, welche abfiltrirt, getrocknet und aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt bei $211-214^{\circ}$ schmelzen. Die Analyse derselben ergab folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	89.36	89.66 pCt.
H	4.97	5.24 »

Die berechneten Werthe entsprechen der Formel $C_{21}H_{14}O$, das Oxydationsprodukt kann also als Phtalacenoxyd bezeichnet werden.

Bromphtalacen, $C_{21}H_{15}Br$,

wird in der Weise bereitet, dass man 1.5 g Phtalacen in siedendem Eisessig löst und die Lösung nur so weit sich abkühlen lässt, dass noch keine Abscheidung des Kohlenwasserstoffs beginnt, dann 1.5 g Brom in Eisessig gelöst hinzufügt und stehen lässt: die Bromfärbung verschwindet sofort fast völlig, und es beginnt die Ausscheidung von farblosen, glänzenden Krystallnadeln, welche in siedendem Eisessig schwerer löslich als das Ausgangsmaterial, bei $184-184.5^{\circ}$ schmelzen und, wie die nachstehenden Analysen ersehen lassen, die Zusammensetzung $C_{21}H_{15}Br$ aufweisen.

	Ber. für $C_{21}H_{15}Br$	Gefunden		
C	72.62	72.37	—	— pCt.
H	4.32	4.42	—	— »
Br	23.05	23.33	22.84	22.78 »

Das Bromphtalacen verhält sich gegen Oxydationsmittel ganz analog dem Phtalacen, insofern es unter Ersatz zweier Wasserstoffatome

gegen ein Atom Sauerstoff in eine gelbe, schön krystallisirende Verbindung übergeführt wird. Diese Umwandlung vollzieht sich, wenn man 1.2 g Bromphtalacen in 60 — 80 ccm heissen Eisessig schüttet, 0.85 g feinerriebenes Kaliumbichromat dazu giebt und bis zum Verschwinden des Salzes und der Krystalle des Bromphtalacens gelinde kocht. Aus den grünen Flüssigkeiten scheiden sich während des Erkalten gelbe, platte, glitzernde Nadeln ab, welche aus heissem Eisessig umkrystallisirt gegen 200° schmelzen und den Analysen zufolge

Bromphtalacenoxyd, $C_{21}H_{13}BrO$,

darstellen:

	Ber. für $C_{21}H_{13}BrO$	Gefunden
C	69.81	69.57 pCt.
H	3.60	3.60 »
Br	22.16	21.78 »

Dinitrophtalacen, $C_{21}H_{14}(NO_2)_2$.

In ein kalt gehaltenes Gemisch von je 20 g rauchender Salpetersäure und Eisessig wird 1 g Phtalacen portionsweise eingetragen; dasselbe geht nicht, oder nur zum kleinsten Theil, in Lösung, sondern verwandelt sich nach und nach in mikroskopische, graugelbe Nadelchen. Nach einigen Stunden giesst man den Brei in Wasser, filtrirt das Ungelöste ab, und löst es nach dem Auswaschen und Trocknen in siedendem Nitrobenzol, aus welchem es beim Erkalten in kleinen, bräunlichgelben Nadelchen anschießt. Selbige beginnen gegen 270° bis 280° unter Bräunung zusammenzusintern; stärker erhitzt verkohlen sie unter Aufschäumen. Wie die Analysen zeigen, liegt ein Dinitrophtalacen, $C_{21}H_{14}(NO_2)_2$, vor:

	Ber. für $C_{21}H_{14}N_2O_4$	Gefunden
C	70.39	70.75 pCt.
H	3.91	4.20 »
N	7.82	8.01 »

Oximidophtalacen, $C_{21}H_{14}:NOH$.

Das vorhin erwähnte Phtalacenoxyd enthält offenbar eine CO-Gruppe, wie sein Verhalten gegen salzsaures Hydroxylamin zeigt. Erhitzt man nämlich ein Gemisch der beiden Substanzen (im Gewichtsverhältniss 2 : 1) mit Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure 2 Stunden auf 150—160°, so zeigt sich die Flüssigkeit im Rohr nach dem Erkalten von glänzenden, gelben Krystallnadeln durchsetzt, welche bei 265—266° schmelzen, ohne den Schmelzpunkt zu ändern aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt werden können und bei der Analyse folgende Resultate gaben:

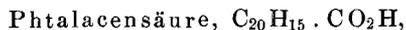
Ber. für $C_{21}H_{15}NO$		Gefunden
C	84.85	84.50 pCt.
H	5.05	5.09 »
N	4.71	5.01 »

Die Verbindung zeigt also die Zusammensetzung eines Oximido-phthalacens, $C_{21}H_{14}:NOH$; sie ist unlöslich in Natronlauge.

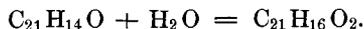
In der Absicht, das Phtalacenoxyd in kohlenstoffärmere Verbindungen überzuführen in ähnlicher Weise, wie dies mit anderen Ketonen von Grucarevic und Merz¹⁾ ausgeführt worden ist, welche z. B. das Naphtylphenylketon in Benzoësäure und Naphtalin zerlegten, wurde das Phtalacenoxyd mit einem grossen Ueberschuss (etwa der 80fachen Menge) fein zerriebenen Natronkalks innig gemischt und 6—7 Stunden im geschlossenen Rohr auf etwa 350° erhitzt. Das braungefärbte Reactionsproduct giebt mit Wasser gekocht eine braune, grün fluorescirende Lösung, welche vom Ungelösten (A) abfiltrirt und heiss mit Salzsäure übersättigt, eine harzige, gelbbraune, nach dem Erkalten bröckliche Fällung (B) abscheidet. Der braungelbe Rückstand (A) wird durch Salzsäure von Kalk befreit, wobei eine schmutzig braune Masse hinterbleibt, aus welcher durch wiederholtes Erhitzen mit Natronkalk u. s. w. neue Mengen von B gewonnen werden können. Man löst B in einer möglichst geringen Menge siedenden Eisessigs und filtrirt vom Ungelösten. Beim Erkalten der Lösung schiessen durchsichtige, derbe, glänzende Krystalle an, welche bei 100° getrocknet, trübe werden. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung bis zur Neutralität gekocht, nach dem Erkalten filtrirt und aus dem Filtrat durch Silbernitrat das Silbersalz gefällt. Aus letzterem wurde durch verdünnte Salpetersäure die Säure freigemacht, welche sich darnach aus Eisessig in derben, schwachgelblichen, bei $245—247^{\circ}$ schmelzenden Krystallen abschied. Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

Ber. für $C_{21}H_{16}O_2$		Gefunden
C	84.00	83.88 pCt.
H	5.33	5.46 »

Die neue Säure,



ist einbasisch, wie eine Bestimmung des Silbersalzes andeutete, und hat sich, wie die Formel ersehen lässt, nach folgender Gleichung aus dem Phtalacenoxyd gebildet:



¹⁾ Diese Berichte VI, 1246.

Da also bei der Aufnahme der Elemente des Wassers eine Spaltung des Ketons in kohlenstoffärmere Substanzen nicht stattfindet, so scheint die CO-Gruppe im Phtalacenoxyd zwei Complexe zu verbinden, welche noch anderweitig miteinander in directer Verbindung stehen, so dass der Zusammenhang der 21 Kohlenstoffatome auch gewahrt bleibt, wenn eine Lösung an der Carbonylgruppe eintritt. — Die Ausbente an Phtalacensäure ist übrigens so wenig befriedigend, dass vorerst an einen Abbau des Phtalacenmoleküls auf diesem Wege nicht zu denken ist.

340. Georg Berju: Ueber einige Abkömmlinge des Amidoazobenzols.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLIII; vorgetr. in der Sitzung vom 26. Mai vom Verfasser.]

Die Bedeutung, welche das Amidoazobenzol als Ausgangsmaterial für die Fabrikation der verschiedenartigsten Azofarbstoffe gewonnen, hat mich veranlasst, die nächsten Abkömmlinge dieser Verbindung darzustellen und dabei zu untersuchen, in wie weit das Amidoazobenzol sich noch dem Anilin den gewöhnlichen Reagentien gegenüber analog verhält.

Acetylamidoazobenzol, $C_6H_5N=N_2C_6H_4NHC_2H_3O$.

Acetanilid kann durch Kochen von Anilin mit Essigsäure erhalten werden. Die analoge Darstellungsweise des Acetylamidoazobenzols gab nur schlechte Resultate. Dagegen bildete sich dieser Körper sofort, als ich Amidoazobenzol mit Essigsäureanhydrid übergoss. Es löst sich hierbei das Amidoazobenzol auf und verwandelt sich in kurzer Zeit in eine gelbe, strahlige Masse. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gewinnt man feine, gelbe, bei 143° schmelzende Nadeln, welche sich nicht mehr mit Säuren zu Salzen vereinigen.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C ₁₄	168	70.29	70.49	—	
H ₁₂	12	5.44	5.87	—	»
N ₃	42	17.57	—	17.80	»
O	16	6.70	—	—	»
	238	100.00			