

Auszug aus Nr. 58. Der Vorstand genehmigt einen Vertrag, nach welchem der Bureaubeamte Hr. Bernhard Christoph als Bureauvorsteher für Geschäftsstelle und Bibliothek der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom 1. Oktober 1908 ab angestellt wird.

Auszug aus Nr. 60. Der Vorstand bestimmt im Hinblick auf den bevorstehenden Übergang des Hofmannhauses in die Verwaltung der Deutschen Chemischen Gesellschaft die Einsetzung einer Hauskommission; sie soll aus 3 Mitgliedern der Deutschen Chemischen Gesellschaft bestehen, von denen mindestens zwei dem jeweiligen Vorstande angehören müssen.

Für den Rest des Jahres 1908 werden die HHrn. G. Kraemer, R. Pschorr und W. Will zu Mitgliedern dieser Kommission gewählt.

Der Vorsitzende:
W. Nernst.

Der Schriftführer:
W. Will.

Mitteilungen.

569. Gustav Heller und Kurt Schülke: Über die Friedel-Craftssche Reaktion.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Angewandte Chemie von E Beckmann, Leipzig.]

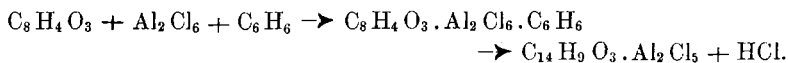
(Eingegangen am 6. August 1908.)

Vor einiger Zeit hat G. Heller¹⁾ gezeigt, daß bei der Friedel-Craftsschen Reaktion zur Darstellung von *o*-Ketonsäuren das angewandte Aluminiumchlorid nicht katalytisch wirkt, sondern daß zur quantitativen Durchführung der Umsetzung genau ein Molekül Al_2Cl_6 auf ein Molekül Phthalsäureanhydrid verbraucht wird, und es ließen sich so 97% der theoretischen Menge an Benzoylbenzoesäure erhalten.

Was nun den Mechanismus der Reaktion anbelangt, so kann man beobachten, daß bei der Umsetzung allmählich Anhydrid und Aluminiumchlorid in Lösung gehen; es spaltet sich Salzsäure ab, und schließlich erhält man eine zähe Masse, die nicht krystallisiert und durch Wasser in ein Aluminiumsalz der Benzoylbenzoesäure überge-

¹⁾ Ztschr. für angew. Chem. **19**, 669 [1906].

führt wird. Es schien deshalb untunlich, Analysen der Zwischenkörper vorzunehmen; aus dem Umstand aber, daß genau ein Molekül Al_2Cl_6 zur quantitativen Durchführung der Reaktion notwendig ist, läßt sich auf folgenden Verlauf der Umsetzung schließen. Zunächst addieren sich je ein Molekül Phthalsäureanhydrid, Chlorid und Benzol zu einem Zwischenprodukt, welches dann Salzsäure abspaltet und in eine komplexe Verbindung übergeht, die sich von der Benzoylbenzoesäure ableitet. Die Menge der entbundenen Salzsäure wurde in mehreren Versuchen bestimmt, und sie betrug angenähert ein Molekül, so daß man als Bruttogleichung für den Vorgang folgendes Schema aufstellen kann:



Es war nun von Interesse zu sehen, ob sich die Reaktion nach diesem Prinzip auf die anderen technisch leicht zugänglichen Kohlenwasserstoffe mit ebenso guter Ausbeute übertragen lassen werde, wobei zunächst Toluol in Frage kam. Friedel und Crafts¹⁾ haben die Toluyl-benzoesäure schon dargestellt, Limpricht²⁾ hat sie näher untersucht und ihre Konstitution ermittelt. Für die quantitative Darstellung der Verbindung erwies sich das erwähnte Prinzip auch als gültig, daß auf ein Molekül Phthalsäureanhydrid ein Molekül Al_2Cl_6 und ein mäßiger Überschuß an Kohlenwasserstoff genommen werden muß; unter diesen Bedingungen wurden in der Tat fast theoretische Ausbeuten des Kondensationsproduktes erhalten. Bei einem Versuch haben wir dann nur die Hälfte der rechnerisch nötigen Menge Aluminiumchlorid angewandt, um zu sehen, ob auch in diesem Falle, ebenso wie bei der Darstellung der Benzoylbenzoesäure die Ausbeute auf die Hälfte heruntergeht, was auch in der Tat der Fall war. Diesem Ergebnis widerspricht eine Angabe von Limpricht, welcher bei Anwendung von 30 g Phthalsäureanhydrid und 30 g Chlorid 46 g wasserhaltige Säure erhielt, was einer Ausbeute von 88% der Theorie entspricht, während das angewandte Chlorid nur 55% geben sollte. Möglicherweise rührt der Widerspruch daher, daß die Säure sich unter Umständen mit mehr als einem Molekül Wasser abscheidet oder das Präparat nicht trocken war.

Die Kondensation der Säure wurde von Elbs durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 120—125° ausgeführt, liefert aber kein völlig reines Produkt. Es verlaufen Oxydationserscheinungen nebenher, wie sich schon aus der starken Färbung der mit Wasser ver-

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] **14**, 447 [1888].

²⁾ Diese Berichte **28**, 1134 [1895]; Ann. d. Chem. **299**, 300.

dünnten Schmelze ergibt. Das läßt sich vermeiden, wenn man zur Kondensation rauchende Schwefelsäure und Wasserbadtemperatur anwendet. Man erhält dann im Gegensatz zur Angabe von Limpricht und Wiegand¹⁾ ein ganz reines Präparat, und die Schwefelsäure ist nach dem Verdünnen mit Wasser farblos.

Für weitere Versuche kam als billiges Material das Naphthalin in Betracht. Da dieses aber erst bei 80° schmilzt, ist man gezwungen, ein indifferentes Lösungsmittel anzuwenden, als welches bisher in der Literatur Petroläther und Schwefelkohlenstoff verwandt worden sind. Mit letzterem Agens und einem Überschuß von Aluminiumchlorid hat Gabriel²⁾ gearbeitet, und er erhielt aus 40 g Anhydrid nur 27 g Säure, die nach seinen eigenen Angaben noch sehr unrein war; hier scheint also die Reaktion ihre technische Anwendungsgrenze schon erreicht zu haben. Der Grund dafür liegt darin, daß diese höheren Kohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid allein in Reaktion treten, wobei sich komplizierte Zersetzungsprodukte bilden. Für das Naphthalin ist dies kürzlich von Annie Homer³⁾ nachgewiesen worden.

Es wurde nun versucht, wie sich ein Gemisch eines leicht reagierenden Kohlenwasserstoffs wie Benzol oder Toluol mit Naphthalin gegen das Anhydrid und Aluminiumchlorid verhielt. Da, wie sich ergeben hatte, die drei Komponenten zunächst zu einem Additionsprodukt zusammentreten, so war die Möglichkeit gegeben, daß das Naphthalin das zunächst in die komplexe Verbindung eintretende Benzol oder Toluol verdrängen würde. Das ist in der Tat der Fall. Die Reaktion geht in dieser Weise sehr glatt und technisch ausführbar vonstatten und wurde zum Patent angemeldet⁴⁾, da sie sich auch noch für andere Kohlenwasserstoffe realisieren läßt.

Es ist ganz auffallend, wie vorteilhaft die Naphthoyl-benzoesäure unter diesen Bedingungen dargestellt werden kann, wobei also das Benzol scheinbar nur als Lösungsmittel fungiert; da sich aber unter gleichen Bedingungen ebenso leicht Benzoylbenzoesäure bildet und diese bei der neuen Reaktion nur spurenweise entsteht, so scheint eine andere Erklärung, als die hier gegebene, kaum zulässig.

Die Kondensation zum Naphthanthrachinon mittels konzentrierter Schwefelsäure vollzieht sich schon bei 45—50°. (E1b s⁵⁾ gibt keine Temperatur an.)

Anthracen kondensiert sich ebenfalls in Gegenwart von Benzol sehr leicht, aber es gelang nicht, die entstandene Säure krystallisiert zu erhalten.

1) Ann. d. Chem. **311**, 181.

2) Diese Berichte **33**, 448 [1900].

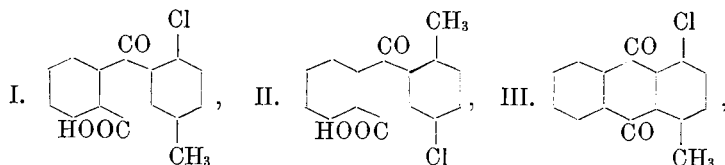
3) Proc. Chem. Soc. **23**, 88; Journ. Chem. Soc. **91**, 1103.

4) D. R.-P. Nr. 193961.

5) Diese Berichte **19**, 2209 [1886].

Durch das D. R.-P. 75288 (Höchster Farbwerke, G. Heller) ist bekannt geworden, daß auch Chlorbenzol in derselben Weise mit Phthalsäureanhydrid sich kondensieren läßt. Die Säure geht bei der Kondensation mittels Schwefelsäure in β -Chloranthrachinon über, wodurch es wahrscheinlich wird, daß sie der Toluylbenzoesäure analog konstituiert ist, daß also die Kondensation in p -Stellung zum Halogen stattgefunden hat.

Auch beim p -Chlor-toluol ist die Reaktion ausführbar, und man braucht bei diesen flüssigen Kohlenwasserstoffen Benzol zur Übertragung der Umsetzung nicht anzuwenden. Für die Konstitution der erhaltenen Säure ergeben sich noch zwei Möglichkeiten (Formel I oder II),

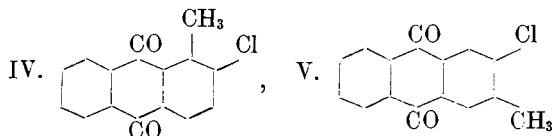


zwischen denen durch das Experiment nicht entschieden werden konnte, da bei der Alkalischemelze wieder Spaltung eintrat. Dagegen kann die Formel des durch Kondensation entstandenen Chlor-methylantrachinons (Formel III) natürlich nicht zweifelhaft sein.

Der p -Chlortoluyl-benzoesäure entspricht eine p -Chlor-carboxybenzoylbenzoesäure, welche durch Oxydation mit Permanganat entsteht. Auffallenderweise war es nicht möglich, diese Verbindung in die Chloranthrachinoncarbonsäure überzuführen, dagegen ließ sich im Chlormethylantrachinon die Methylgruppe durch verdünnte Salpetersäure bei höherer Temperatur zur Carboxylgruppe oxydieren.

Gleich günstig in Bezug auf den glatten Verlauf der Kondensation und die erhaltene Ausbeute gestalteten sich die Versuche beim o -Chlor-toluol. Für die Konstitution der entstehenden Säure sind wieder mehrere Möglichkeiten vorhanden, zwischen denen zu entscheiden nicht möglich war. Zwar findet in der Alkalischemelze keine Abspaltung des Kohlenwasserstoffs statt, aber es konnten auch keine charakterisierten Produkte erhalten werden. Sicher ist nur, daß das Chlor in β -Stellung steht.

Bei dem Kondensationsprodukt, dem o -Chlor-methylantrachinon, welches nach bewährter Methode mit rauchender Schwefelsäure erhalten wurde, sind auch noch Isomere möglich (Formel IV und V):



Die Stellung des Halogens hat sich dadurch ermitteln lassen, daß die Substanz sich durch verdünnte Salpetersäure in die Carbonsäure überführen ließ, welche beim Erhitzen Kohlendioxyd abspaltet und β -Chloranthrachinon liefert.

Experimenteller Teil.

Ausgehend von den bereits erwähnten Versuchen von G. Heller haben wir zunächst den Einfluß der Temperatur auf die Reaktion und die dabei entbundene Salzsäure bestimmt.

Versuch I. In einem $\frac{3}{4}$ l-Kolben wurden 50 g Phthalsäureanhydrid und 175 g Benzol eingewogen und zu dem Gemisch 100 g sublimiertes Aluminiumchlorid hinzugefügt. Um einerseits die Feuchtigkeit der Luft von der Reaktionsmasse abzuhalten, andernteils aber auch, um die entweichende Salzsäure und die entstehende Benzoylbenzoesäure genau bestimmen zu können, bedienten wir uns eines Glasapparates, welcher dem Rührkessel nachgebildet war, der für die technischen Versuche gedient hatte. Durch Schliffe zwischen Kolben und Rückflußkühler, sowie durch einen Quecksilberschluß war der Eintritt von Feuchtigkeit vermieden. Ein Rührwerk hielt die Masse in fortwährender Bewegung. Das Phthalsäureanhydrid geht sehr bald in Lösung, und es beginnt unter schwacher Selbsterwärmung die Salzsäure-Entwicklung. Nach Verlauf von zwei Stunden wurde die Erwärmung mit Hilfe eines Ölbadades stündlich um ca. 6° erhöht; als die Temperatur nach neunstündigem Erhitzen 75° betrug, hatte die Salzsäure-Entwicklung fast aufgehört, und die Reaktion konnte als beendet angesehen werden. Bei dem Versuch entstehen zwei Schichten; die untere, welche das Reaktionsprodukt enthält, ist zähflüssig, und darüber befindet sich das überschüssige Benzol. Der Kolben wurde nun aus dem Ölbad entfernt und durch einen Scheidetrichter allmählich Wasser eingegossen, wodurch die Masse sich stark erwärmte und in ein gelbes Harz verwandelte. Das Benzol wurde dann mit Wasserdampf abgetrieben und die wäßrige Schicht abgegossen, aus welcher unveränderte Phthalsäure in der Menge von 1.8 g durch Ansäuern zurückgewonnen wurde. Der zurückbleibende gelbe Kuchen wurde nun mit Sodalösung 4—5 Stunden im Dampfstrom behandelt, bis die Umsetzung in benzoylbenzoesaures Natrium und Tonerde beendet war. Aus der filtrierten und gut ausgewaschenen Flüssigkeit wird die organische Säure durch Salzsäure in der Hitze als weißes Öl ausgefällt, welches alsbald krystallisiert, und die filtrierte Säure dann bei 90° getrocknet. Die Ausbeute betrug 71.5 g = 93.6% der Theorie. Bringt man die wiedergewonnene Phthalsäure in Rechnung, so ist die Ausbeute 97.1% der Theorie.

Versuch II. Um feststellen zu können, ob die Erwärmung des Reaktionsgemisches auf die Ausbeute von Einfluß ist, haben wir den eben beschriebenen Versuch nochmals in der gleichen Weise wiederholt, aber nur bei gewöhnlicher Temperatur 10 Stunden gerührt. Der Versuch wurde dann abgebrochen, da die weitere Reaktion zu langsam vor sich ging; noch vorhandenes Chlorid zeigte, daß die Umsetzung nicht ganz beendet war. Bei der

Aufarbeitung wurden 5.7 g Phthalsäure und 60.5 g Benzoylbenzoesäure, = 79.2% der Theorie erhalten.

Versuch III mit gepulvertem Aluminiumchlorid, sonst wie Versuch II, ergab 69.4 g Benzoylbenzoesäure = 90.8% der Theorie. Wie man sieht, läßt sich die Reaktion bei genügend langem Rühren und feiner Verteilung des Aluminiumchlorids auch bei Zimmertemperatur zu Ende führen.

Die bei den Versuchen entweichende Salzsäure wurde in zwei Fällen durch vorgelegte Natronlauge aufgefangen und zum Schluß Luft durch die Reaktionsmasse gesogen. Die Titration ergab 0.87 Mol. bzw. 0.93 Mol. Salzsäure, woraus der Schluß berechtigt erscheint, daß tatsächlich 1 Mol. Chlorwasserstoff bei der Reaktion entbunden wird.

p-Toluylo-benzoesäure. In Anlehnung an die Darstellung der Benzoylbenzoesäure wurden für die Gewinnung der Toluybenzoesäure folgende Mengenverhältnisse angewandt. 50 g Phthalsäureanhydrid, 100 g Aluminiumchlorid, 200 g Toluol.

Versuch I. Das Chlorid wurde gepulvert und zuletzt hinzugefügt. Es trat sofort lebhafte Salzsäure-Entwicklung ein, und das Gemisch erwärmte sich von selbst auf über Handwärme. Die Reaktionsmasse nahm eine olivgrüne Farbe an, auch bildeten sich zwei Schichten, von denen die untere dunkel und sirupartig war. Weitere Wärmezufuhr unterblieb. Nach 10 Stdn. wurde die Masse in vorher beschriebener Weise aufgearbeitet, wobei keine abweichenden Erscheinungen auftraten. Die Toluybenzoesäure wurde heiß aus dem Natriumsalz ausgefällt; nach dem Trocknen wurden 79 g wasserfreie Verbindung = 97% der Theorie erhalten. Die Reaktion geht also schon bei gewöhnlicher Temperatur praktisch zu Ende, und nach der lebhafteren anfänglichen Erwärmung zu schließen, scheint die Affinität der Reagenzien zu einander bei Anwendung von Toluol größer zu sein als bei Benzol.

Versuch II. Bei gleichen Mengen der angewandten Substanzen wurde allmählich die Temperatur der Reaktionsmasse auf 75° gesteigert, aber damit kein wesentlich anderer Effekt erzielt. Ausbeute 80.5 g = 98% der Theorie.

Versuch III. Er wurde wie Versuch II angestellt, aber nur 50 g Aluminiumchlorid genommen = 55% der Theorie und die Masse allmählich bis auf 75° erwärmt. Es wurden wiedergewonnen 10.7 g Phthalsäure, außerdem 40 g Toluybenzoesäure erhalten = 48.5% der Theorie, beziehungsweise 97% auf das angewandte Aluminiumchlorid bezogen.

β -Methyl-anthrachinon. Zur Überführung von Toluybenzoesäure in β -Methylanthrachinon wurde ein Teil Säure in 9 Teilen Schwefelsäure mit 20% Schwefelsäureanhydrid-Gehalt gelöst und 1½ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die gelbe Lösung änderte dabei die Farbe kaum; beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein reines Produkt ab, und die verdünnte Schwefelsäure ist farblos. Die Substanz wurde aus Alkohol oder Eisessig in fast farblosen, langen Nadeln erhalten.

α -Naphthoylo-benzoesäure. Um Naphthalin mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in glatter Weise zur Reaktion

zu bringen, haben wir zunächst versucht, ob bei Anwendung von 1 Molekül Chlorid und Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel bessere Resultate erhaltbar seien, als sie nach den Literaturangaben erzielt werden; aber die bald nach Beginn der Reaktion eintretende Schwarzfärbung zeigte, daß auch unter diesen Bedingungen die Umsetzung zwischen Naphthalin und Chlorid allein in beträchtlichem Maße vor sich ging. Bei der Aufarbeitung wurde dann auch eine Säure erhalten, welche sehr unrein war. Der Ersatz des Schwefelkohlenstoffs durch Petroläther gab kein besseres Resultat. Dagegen lieferte Benzol als Verdünnungsmittel, bezw. Lösungsmittel für das Naphthalin die günstigsten Ergebnisse.

Versuch I. 50 g Phthalsäureanhydrid wurden mit 65 g ($1\frac{1}{2}$ Mol.) Naphthalin geschmolzen, nach dem Erkalten gepulvert und in dem beschriebenen Apparate unter Zugabe von 115 g Benzol und 100 g Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht. Die Wechselwirkung setzte außerordentlich lebhaft ein, so daß im Anfange der Kolben mit Eis gekühlt wurde. Die Masse verflüssigte sich bald und färbte sich nur mäßig dunkel; die Umsetzung wurde durch 8-stündiges Rühren bei Zimmertemperatur weiter geführt, das Produkt durch Wasser zersetzt und die Kohlenwasserstoffe mit Dampf abdestilliert. Die weitere Verarbeitung war dieselbe wie bei den vorhergehenden Versuchen; die Naphthoylbenzoesäure wurde ausgefällt und $92\text{ g} = 97\%$ der Theorie erhalten. Die Reaktion war also schon bei Zimmertemperatur praktisch vollständig vonstatten gegangen.

Versuch II wurde in derselben Weise ausgeführt, nur die Kühlung im Anfang unterlassen und die Masse schließlich auf 75° erwärmt. Die Ausbeute war die gleiche.

Für technische Zwecke bedarf das Produkt keiner weiteren Reinigung. Zur Darstellung chemisch reiner Säure wurden 20 g Rohsäure fein gepulvert, mit 40 g Eisessig verrieben, abgesogen, mit wenig Eisessig nachgewaschen und der Rückstand getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Toluol wird die Verbindung in farblosen Krystallen vom Schmp. 173° gewonnen. Die Eisessiglösung enthält neben Spuren Benzoylbenzoesäure viel Naphthoylbenzoesäure.

α, β -Naphthanthrachinon. Die Darstellung läßt sich in der Weise bequem durchführen, daß man 1 Teil Säure in 10 Teile konzentrierter Schwefelsäure einträgt, welche mit violetter Farbe löst, und dann 9—10 Stdn. auf $45\text{—}50^\circ$ erwärmt. Die Masse wird in Wasser gegossen, filtriert, mit verdünnter Natronlauge gewaschen und liefert 75% der angewandten Säure. Ganz rein durch Umkrystallisieren aus Eisessig. Die Wasserabspaltung kann auch ohne Kondensationsmittel im Paraffinbade bei 275° bewirkt werden, oder man erhitzt im Fraktionskolben, bis die Feuchtigkeitsentwicklung beendigt ist und gelbe Dämpfe auftreten.

Die Substanz läßt sich durch konzentrierte Salpetersäure nitrieren, aber nicht in einheitlicher Weise.

$\alpha\beta$ -Naphthanthrachinon-monosulfonsäure.

1.3 Teile Chinon wurden in 2.1 Teile 20-prozentiges Oleum eingetragen, welches mit dunkeloliver Farbe löst. Die Reaktion vollendet sich bei Zimmertemperatur und liefert eine in Wasser leicht lösliche Sulfonsäure, welche durch Chlorkalium ausgefällt wird. Die gelben Flocken werden in heißem Wasser gelöst; auf Zugabe von wenig Chlorkalium scheidet sich dann das Salz beim Erkalten in einheitlichen Nadeln aus und wird durch Nachwaschen mit verdünntem Alkohol rein erhalten.

0.2219 g Sbst.: 0.0505 g K_2SO_4 .

$C_{18}H_9O_2 \cdot SO_3K$. Ber. K 10.37. Gef. K 10.20.

Die Alizarinschmelze dieser Sulfonsäure lieferte kein brauchbares Ergebnis.

Anthracyl-benzoesäure.

Die Darstellung dieser Verbindung schließt sich im allgemeinen an die der Naphthoylbenzoesäure an. Es wurden dieselben Mengenverhältnisse angewandt, nur mußte die doppelte Quantität Benzol als Lösungsmittel genommen werden, um eine durchgehende Verflüssigung der Masse herbeizuführen. Bemerkenswert ist ferner die rotviolette Farbe des Reaktionsgemisches. Die bei der Anfarbeitung erhaltene Säure, deren Ausbeute nichts zu wünschen übrig ließ, war in allen Fällen amorph, auch dann, wenn das Benzol durch Toluol ersetzt wurde. Durch Kochen der alkalischen Lösung der Säure findet keine Veränderung statt; löst man sie aber in Eisessig und setzt bei Zimmertemperatur Chromtrioxyd in Eisessig hinzu, so beginnt nach kurzer Zeit schon die Abscheidung von Anthrachinon, und es scheint das Anthracen so vollständig abgespalten zu werden. Es ist daher wahrscheinlich der Eintritt des Phthalsäurerestes im Mesokohlenstoff erfolgt.

p-Chlortoluyl-*o*-benzoesäure (Formel I oder II).

Zur Darstellung wurden 50 g Phthalsäureanhydrid mit 100 g Aluminiumchlorid und 200 g *p*-Chlortoluol in der beschriebenen Weise in Reaktion gebracht. Die Umsetzung ging glatt vonstatten und bot keine bemerkenswerten neuen Erscheinungen; schließlich resultierte nach dem Erwärmen auf 75° eine einheitliche, rotbraun gefärbte Flüssigkeit, die bei der Aufarbeitung 69 g Rohsäure neben 6.5 g Phthalsäure lieferte. Nach dem Digerieren mit der doppelten Menge Benzol

blieben 58 g Substanz, die dann mehrmals aus der 4—5-fachen Menge heißen Benzols umkrystallisiert wurden, bis zum konstanten Schmelzpunkt 164—165°. Die Verbindung krystallisiert in Knollen, die aus feinen Nadeln bestehen, und ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, in der Wärme auch in Chloroform und Äther, schwer in Ligroin.

0.114 g Sbst.: 0.274 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.2128 g Sbst.: 0.0741 g AgCl.

C₁₅H₁₁O₃Cl. Ber. C 65.57, H 4.01, Cl 12.92.

Gef. » 65.55, » 4.11, » 12.76.

Versuche, die Konstitution der Verbindung durch die Alkalischmelze zu ermitteln, mißlangen, da hierbei Abspaltung von Chlortoluol eintrat.

1-Chlor-4-methyl-anthrachinon.

Die Kondensation der Säure erfolgt glatt durch Eintragen der Säure in die achtfache Menge 20-prozentigen Oleums und 1—2-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Durch Eingießen in Wasser wird das Produkt isoliert und mit verdünnter Natronlauge behandelt. Ausbeute 4.4 g aus 5 g Säure. Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig, sowie Alkohol in zollangen, dünnen, gelben Nadeln vom Schmp. 164°.

0.1354 g Sbst.: 0.3454 g CO₂, 0.0416 g H₂O.

C₁₅H₉O₂Cl. Ber. C 70.18, H 3.51.

Gef. » 69.57, » 3.43.

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, mäßig leicht auch in Aceton und Alkohol, sehr schwer in Äther und Ligroin und wird von konzentrierter Schwefelsäure mit rötlich gelber Farbe aufgenommen. Gegen Oxydationsmittel ist die Verbindung außerordentlich beständig. Chromtrioxyd in Eisessig wirkte auch bei längerem Kochen nicht ein, ebensowenig Kaliumpermanganatlösung.

p-Chlorcarboxybenzoyl-*o*-benzoesäure.

Die *p*-Chlortoluylbenzoesäure wurde in Alkali gelöst und nun so lange Kaliumpermanganat zugegeben, bis die Färbung auch auf dem Wasserbade längere Zeit beständig blieb. Es wurde dann mit Alkohol entfärbt und nach dem Filtrieren die Lösung mit Salzsäure versetzt, wodurch die Säure in amorpher Form ausfällt. Beim Erwärmen mit Benzol wird sie bald krystallinisch. Zur Reinigung wurde sie zunächst mit der zehnfachen Menge Benzol ausgekocht und dann in heißem Essigäther gelöst; nach dem Konzentrieren krystallisiert sie dann als feines Krystallpulver. Durch mehrmaliges Umlösen aus dem-

selben Reagens wird der konstante Schmelzpunkt 234—236° erreicht. Die Säure leitet sich entweder von Formel I oder II ab.

0.2232 g Sbst.: 0.4852 g CO₂, 0.0644 g H₂O.

C₁₅H₉O₅Cl. Ber. C 59.11, H 2.95.

Gef. » 52.29, » 3.20.

Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, schwer in Chloroform und Ligroin. Auch hier führte die Konstitutionsbestimmung durch Alkalischmelze nicht zu befriedigenden Resultaten. Von rauchender Schwefelsäure wird die Substanz erst bei hoher Temperatur angegriffen, aber nicht kondensiert.

1-Chlor-anthracinon-4-carbonsäure.

1 Teil Chlormethylanthrachinon wurde im Rohr mit 4 Teilen Wasser und 2 Teilen 66-prozentiger Salpetersäure 4—5 Stunden auf 195° erhitzt. Die beim Erkalten krystallisierte Substanz wird zur Reinigung mit essigsauerm Natrium erhitzt, worauf sich beim Erkalten ein schwer lösliches, schwach gelbliches Natriumsalz abscheidet. Die freie Säure ist in heißem Benzol und Ligroin schwer löslich, in den übrigen Solvenzien leicht löslich und krystallisiert aus Essigester in lebhaft gelben Nadelbüscheln vom Schmp. 228—229°. Die Analyse zeigte, daß die Substanz trotz doppelter Reinigung geringe Mengen eines Nebenprodukts, anscheinend einer Nitroverbindung, festhält.

0.1576 g Sbst.: 0.3528 g CO₂, 0.0376 g H₂O.

C₁₅H₇O₄Cl. Ber. C 62.83, H 2.44.

Gef. » 61.05, » 2.65.

Gebeizte Baumwollstreifen werden von der Verbindung nicht angefärbt. Die Abspaltung von Kohlendioxyd durch Erhitzen bietet Schwierigkeiten.

o-Chlortoluyl-*o*-benzoesäure.

Der Ansatz entsprach genau dem bei der Kondensation des *p*-Chlortoluols angewandten. Die Masse verflüssigte sich sehr bald und wurde dann beim Erhitzen allmählich zähe, so daß der Rührer schließlich stehen blieb. Die Ausbeute betrug 67.5 % aus 50 g Phthalsäureanhydrid, und die Reinigung wurde durch Krystallisation aus Toluol erreicht. Zum zweiten Male wurde die Verbindung aus Benzol umkrystallisiert, woraus sie sich in Knollen vom Schmp. 182—183° abschied. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, beim Erwärmen auch in Eisessig, schwerer in Äther und kaum in Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit orangeroter Farbe.

0.1596 g Sbst.: 0.3834 g CO₂, 0.0578 g H₂O.

C₁₅H₁₁O₃Cl. Ber. C 65.57, H 4.01.

Gef. » 65.52, » 4.02.

Bei der zur Ermittlung der Konstitution angestellten Alkalischnmelze fand im Gegensatz zur *p*-Verbindung keine Abspaltung von *o*-Chlortoluol statt, indessen konnten auch keine krystallisierenden Substanzen gewonnen werden.

o-Chlor-methylanthrachinon (Formel IV oder V).

Durch Eintragen der Säure in die achtfache Menge 20-prozentigen Oleums und 1—2-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade erfolgt die Kondensation in glatter Weise. (Erhalten 90 % des angewandten Materials.) Durch Eingießen in Wasser und Aussüßen mit verdünntem Alkali wird die Substanz fast farblos erhalten und durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt. Für die Analyse wurde die Verbindung nochmals aus der ungefähr 500-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert und so in glänzenden Nadeln vom Schmp. 213° erhalten. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Aceton.

0.1652 g Sbst.: 0.4244 g CO₂, 0.0550 g H₂O.

C₁₃H₉O₂Cl. Ber. C 70.02, H 3.51.

Gef. » 70.06, » 3.69.

Durch Kochen mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung wird sie nicht verändert. Die Nitrierung lieferte kein einheitliches Produkt. Als ein Molekül Chinon in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und ein Molekül Salpetersäure in Form von Nitrirsäure zugegeben wurde, begann nach einiger Zeit die Abscheidung von farblosen Nadeln, die über Glaswolle abgesogen wurden. Das Produkt war aber nicht einheitlich, und auch das in der Schwefelsäure noch gelöste Nitroderivat war ein Gemisch.

o-Chlor-carboxy-benzoyl-*o*-benzoesäure.

Die Oxydation der wäßrigen Lösung des Alkalisalzes der *o*-Chlortoluyl-*o*-benzoesäure erfolgte mittels Kaliumpermanganat in der Wärme und wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die beim Ansäuern zuerst ölig ausfallende Säure wurde beim Erwärmen in der Flüssigkeit sehr bald krystallinisch; aus 5 g wurden 5.2 g erhalten. Zur Reinigung wurde die fein gepulverte Substanz zunächst mit Benzol ausgekocht, dann in 50-prozentiger Essigsäure in der Wärme gelöst und das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Beim Stehen der klaren Flüssigkeit schieden sich dünn allmählich wasserhelle, schiefe Rhomboeder von mehreren Millimetern Länge ab. Die Substanz enthält ein Molekül Wasser, welches oberhalb 110° entweicht; das Produkt wird dann wieder fest, beginnt gegen 184° von neuem zu sintern und ist gegen 188° klar geschmolzen.

0.1364 g Sbst.: 0.2801 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1343 g Sbst. verloren bei 120° 0.074 g H₂O.

C₁₅H₉O₅Cl + H₂O. Ber. C 55.82, H 3.41, H₂O 5.58.
Gef. » 56.00, » 2.98, » 5.51.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol und Chloroform. Als die Substanz im Paraffinbad auf 260—280° erhitzt wurde, erfolgte Reaktion; es sublimierte etwas Phthalsäureanhydrid, und die Schmelze, welche langsam Blasen entwickelte, färbte sich allmählich schwach gelb. Nach beendigter Reaktion wurde mit mäßig konzentrierter Natriumacetatlösung erhitzt, wobei das Ganze in Lösung ging. Beim Stehen scheidet sich ein Natriumsalz in farblosen, amorphen Flocken ab. Auch die freie Säure ist amorph. Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Alkalien. Von reiner Soda wird sie ohne wesentliche Färbung gelöst, von Ammoniak und mehr noch von Ätzalkalien dagegen mit intensiv blauer Farbe; in der Durchsicht erscheint die Lösung rot.

β-Chlor-anthrachinon-carbonsäure
(Formel entsprechend IV oder V).

Durch mehrstündiges Erhitzen von 2 g *o*-Chlormethylantrachinon mit 12 g Wasser und 4 g 66-prozentiger Salpetersäure im Rohr auf 210° findet Oxydation statt. Die in krystallisierter Form abgeschiedene Substanz wird filtriert und mit verdünnter Sodalösung behandelt. Der Auszug scheidet sehr leicht das Natriumsalz der Säure in fast farblosen Nadeln ab. Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig in feinen, schwach gelblichen, büschelförmigen Nadeln vom Schmp. 280° ab. Sie ist ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, schwerer in Benzol und Chloroform. Auf gebeizten Baumwollstreifen ist die Säure ohne jeden Effekt.

0.2218 g Sbst.: 0.1073 g AgCl.

C₁₅H₇O₄Cl. Ber. Cl 12.37. Gef. Cl 11.95.

Wird die Substanz einige Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so spaltet sie Kohlensäure ab. Der in verdünnter, erwärmter Natronlauge unlösliche Rückstand wurde mit Toluol ausgezogen, aus dem nach einiger Zeit β-Chlor-anthrachinon in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 204° auskrystallisierte.

Die Phenanthrylbenzoesäure wird noch näher untersucht.