

einigen ungelösten Brocken abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat schießen sich alsbald derbe, warzige Krystallgebilde ab. Nach mehrstündigem Stehen verdünnte man mit absolutem Äther, dekantierte mehrmals und zerrieb die Krystalle damit, filtrierte und wusch mit Äther, worauf im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute 3—3.5 g. Die Substanz schmolz bei 137° unter starkem Schäumen zu einer klaren Flüssigkeit.

0.1794 g Sbst.: 0.2141 g CO₂, 0.0541 g H₂O. — 0.2846 g Sbst.: 0.3448 g AgCl. — 0.2635 g Sbst.: 0.1398 g Mg₂As₂O₇.

C₁₆H₁₇O₃N₂As₂Cl₅ (596.5). Ber. C 32.19, H 2.85, Cl 29.76, As 25.15.
Gef. » 32.55, » 3.37, » 29.76, » 25.61.

Löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, wenig löslich in (kaltem) Essigester, noch weniger in Äther. Löst sich nicht in reinem Wasser, erteilt ihm jedoch saure Reaktion. Durch Aufnehmen in Natronlauge geht die Substanz in *p*-Acetamino-phenylarsenoxyd über: säuert man die alkalische Lösung mit Essigsäure an, so scheidet sich vorwiegend die krystallinische Form ab, fällt man durch Zusatz von Chlorammonium¹⁾, so wird fast ausschließlich das anhydrische Produkt erhalten.

145. Roland Scholl und Werner Neovius: Einführung mehrerer Phthalsäure-Reste in aromatische Verbindungen.

I. Versuche mit Diphenyl.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 6. April 1911.)

Durch die neue Entwicklung der Chemie der Küpenfarbstoffe²⁾ sind die Dianthrachinone als Ausgangsstoffe für die Synthesen von Flavanthren³⁾, Pyranthron⁴⁾, *meso*-Benzdianthron (Helianthron)⁵⁾ sowohl in theoretischer als auch in praktischer Hinsicht zu einer gewissen Bedeutung gelangt. Der Weg zu ihrer Darstellung nimmt seinen Ausgang bei den Amidoanthrachinonen und führt über die Diazoniumsalze auf verschiedenen Varianten zum Ziele. Neben diesem Wege ist vor kurzem ein zweiter angebahnt worden durch die Beobachtung⁶⁾, daß *asymm.* Di-*m*-xylyl mittels Phthalsäureanhydrid und

¹⁾ Vgl. P. Ehrlich und A. Bertheim, B. 43, 919 [1910].

²⁾ R. Bohn, B. 43, 987 [1910].

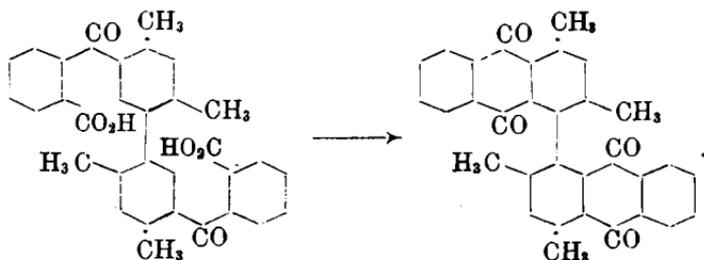
³⁾ Scholl, B. 40, 1691 [1907].

⁴⁾ Scholl, B. 43, 346 [1910].

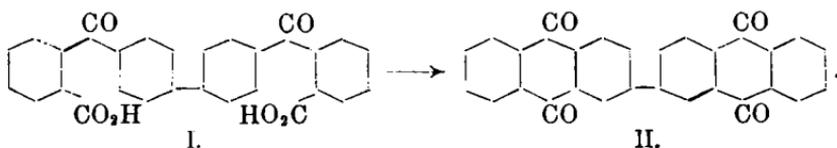
⁵⁾ Scholl und Mansfeld, B. 43, 1734 [1910].

⁶⁾ Scholl und Liese, B. 43, 512 [1910].

Aluminiumchlorid in eine Dixylyl-diphthaloylsäure verwandelt werden kann, die sich zu einem Tetramethyl-dianthrachinonyl kondensieren läßt, der Vorstufe für die Darstellung des Dimethyl-pyranthrons:

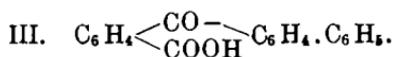


Nach diesem Erfolge beim Di-*m*-xylyl war anzunehmen, daß man bei Wiederholung der Versuche von Elbs¹⁾ und Kaiser²⁾, die aus Diphenyl, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid Biphenyl-monophthaloylsäure erhielten, unter geeigneten Reaktionsbedingungen auch zwei Phthalsäurereste in das Diphenyl werde einführen, also zur Diphenyl-diphthaloylsäure (I) werde gelangen können. Diese Annahme erschien um so mehr gerechtfertigt, als es Wolf³⁾ im Graebeschen Laboratorium gelungen war, zwei Benzoyl mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion in das Diphenyl einzuführen. Mit der Darstellung der Diphenyl-diphthaloylsäure wäre zugleich ein Weg zur Darstellung des 2.2'-Dianthrachinonyls (II) gegeben gewesen:



Wir brachten nun zunächst Diphenyl mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid unter den üblichen Bedingungen der Friedel-Craftsschen Synthese, unter Verwendung verschiedener Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Nitrobenzol, Phthalsäureanhydrid selbst und Anwendung verschieden hoher Temperaturen in Reaktion.

Das Ergebnis war in Bezug auf die gesuchte Biphenyldiphthaloylsäure in allen Fällen negativ; abgesehen von ferner liegenden Produkten entstand stets nur die Biphenyl-monophthaloylsäure von Elbs und Kaiser.



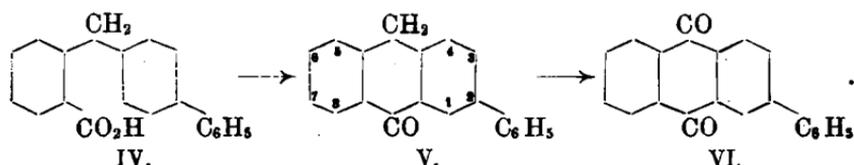
¹⁾ J. pr. [2] 41, 147 [1890].

²⁾ A. 257, 95 [1890].

³⁾ B. 14, 2031 [1881].

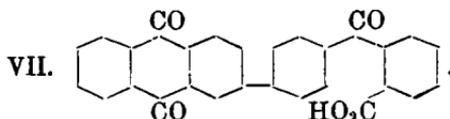
Auch wenn man diese Säure isoliert und nun von neuem der Einwirkung von Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid unter genannten Bedingungen aussetzt, entsteht keine Diphenyl-diphthaloylsäure, sondern soweit das Ausgangsmaterial überhaupt verändert wird, 2-Phenyl-anthrachinon neben einem hochmolekularen Kondensationsprodukte von unbekannter Konstitution — beides Produkte, die ihre Entstehung allein der kondensierenden Wirkung des Aluminiumchlorids verdanken ohne Anteilnahme weiteren Phthalsäureanhydrids an der Reaktion.

Auch dieses bisher unbekannte 2-Phenylanthrachinon (VI), für dessen Darstellung wir sowohl in der direkten Kondensation der Biphenyl-monophthaloylsäure als auch besonders in der Kondensation der schon von Elbs (a. a. O.) gewonnenen und von uns leichter zugänglich gemachten Phenylbenzyl-*o*-benzoesäure (IV) zum Phenyl-anthron (V) und Oxydation dieses letzteren ein bequemes Verfahren ausgearbeitet haben, tritt mit Phthalsäureanhydrid nicht weiter in Reaktion:



Nach all diesen Fehlschlägen griffen wir zu einem bei Friedel-Craftsschen Synthesen im allgemeinen nicht mehr üblichen Verfahren, indem wir, wie seinerzeit Kaiser¹⁾, Diphenyl mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid ohne Lösungsmittel bei 100° zusammenbrachten.

Obwohl diese Temperatur um 40° tiefer liegt, als jene, die wir bei Versuchen mit Nitrobenzol als Lösungsmittel erreicht hatten, ohne zum Ziele zu gelangen, war der Erfolg in diesem Falle durchschlagend. Es entstand ein Gemisch von wenig Biphenyl-monophthaloylsäure (III) (Phenylbenzoyl-*o*-benzoesäure) und 2-Phenyl-anthrachinon (VI) mit viel Biphenyl-diphthaloylsäure (I) und deren einseitigem Kondensationsprodukte, der Anthrachinonyl-benzoyl-*o*-benzoesäure (VII):



¹⁾ A. 257, 95 [1890].

Aus diesem Gemische die 3 Gemengteile zu isolieren, ist nicht leicht. Man kondensiert daher, wenn es sich wie bei uns in letzter Linie um die Gewinnung des 2.2'-Dianthrachinonyls (II) handelt, das Gemisch sofort weiter mit konzentrierter Schwefelsäure. Auf diese Weise läßt sich 2.2'-Dianthrachinonyl leicht in reiner Form gewinnen. Es erwies sich identisch mit dem von uns gleichzeitig nach dem Ullmannschen Verfahren zur Verknüpfung von Benzolkernen aus 2-Jodanthrachinon durch Erhitzen mit Kupferpulver erhaltenen Produkte. Dieser Befund ist zugleich beweisend für die *para*-Stellung der Phthaloylsäuregruppen in der Biphenylmono- und -diphthaloylsäure.

I. Kondensation von Diphenyl mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und Verarbeitung der Biphenyl-monophthaloylsäure (Phenylbenzoyl-*o*-benzoesäure) auf 2-Phenyl-anthrachinon, 2-Phenyldihydroanthracen, Phenylbenzyl-*o*-benzoesäure, 2-Phenyl-anthron-9 und Biphenyl-dianthron.

*Biphenyl-4-monophthaloylsäure (Phenylbenzoyl-*o*-benzoesäure oder 4-Phenyl-benzophenon-2'-carbonsäure) (Formel III).*

Diese Säure ist schon von Elbs¹⁾ und von Kaiser²⁾, von ersterem durch Arbeiten in Ligroin bei 90—100°, von letzterem durch Arbeiten ohne Lösungsmittel bei 100°, aber in geringerer Reinheit als von uns gewonnen worden. Wir teilen daher das von uns benutzte Verfahren in Folgendem mit: 30 g Diphenyl werden in 80 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 70 g Phthalsäureanhydrid und 100 g Aluminiumchlorid, beide fein gepulvert, versetzt und 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Reaktionsmasse wird mit Wasser und Salzsäure zersetzt, Schwefelkohlenstoff und wenig unverändertes Diphenyl werden mit Wasserdampf übergetrieben, das Ungelöste zur Entfernung der Phthalsäure 3—4-mal mit viel Wasser ausgekocht, dann in verdünntem Ammoniak gelöst und aus dem klaren Filtrate die Biphenyl-monophthaloylsäure durch Salzsäure als weißes, bei 222—225° schmelzendes Pulver ausgefällt (Ausbeute 54.7 g). Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man 43.2 g reine Säure vom Schmp. 225—226°.

Bei 50-stündigem Erhitzen bleibt die Ausbeute genau dieselbe, insbesondere entsteht auch bei noch größerem Überschusse an Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid keine nachweisbare Menge von Diphenyldiphthaloylsäure.

¹⁾ J. p. [2] 41, 147 [1890].

²⁾ A. 257, 95 [1890].

Den Angaben von Elbs und Kaiser über die Eigenschaften der Phenylbenzoyl-benzoesäure und ihrer Salze haben wir hinzuzufügen, daß die Säure auch ein schön krystallisierendes Natriumsalz bildet. Übergießt man 1 Tl. Säure mit 15—20 Tln. $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge, so entsteht schnell eine klare Lösung, die nach einigen Minuten zu einer krystallinisch-breiigen Masse geseht. Durch Verdünnen mit Wasser geht das Natriumsalz wieder in Lösung.

2-Phenyl-anthrachinon (Formel VI) aus Biphenyl-monophthaloylsäure.

Schon Elbs sowie Kaiser haben versucht, die Biphenyl-phthaloylsäure, unter Verwendung von Schwefelsäure, Phosphorpenoxyd und Phosphorchlorid, zu 2-Phenylanthrachinon zu kondensieren, aber ohne Erfolg. Die Kondensation läßt sich, wie wir gefunden haben, trotzdem durchführen, wenn auch in wenig glatter Weise, und zwar sowohl durch Erhitzen der Säure für sich ¹⁾ auf 340° als auch mit Aluminiumchlorid auf 150—160° ²⁾, Benzolsulfonsäure auf 210° und sogar mit dem von Kaiser erfolglos angewandten Phosphorpentachlorid. Die besten Resultate erhält man aber mit Chlorzink. Aus dem Reaktionsprodukt holt man unveränderte Biphenyl-phthaloylsäure mit verdünntem heißem Ammoniak heraus, trennt das 2-Phenylanthrachinon am besten durch Ausküpen mittels heißer (etwa 70°) alkalischer Natriumhydrosulfidlösung von unlöslichen Nebenprodukten, fällt es aus dem roten Küpenfiltrate durch Einleiten von Luft wieder aus und krystallisiert es am besten aus siedendem Methylalkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle um.

Man erhält auf diese Weise z. B. durch $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen von 3 g Säure mit 4 g Phosphorpentachlorid auf 200—210° 0.5 g unreines 2-Phenylanthrachinon vom Schmp. 146—150°.

¹⁾ Ullmann kondensierte auf diese Weise Benzoylbenzoesäure zu Anthrachinon (A. 291, 24 [1896]).

²⁾ Erhitzt man Phenylbenzoyl-benzoesäure (2 g) mit Phthalsäureanhydrid (2 g) und Aluminiumchlorid (4 g) in Nitrobenzol (30 g) bei 105—108°, so erhält man keine Diphenyl-diphthaloylsäure (I), sondern etwa $\frac{1}{8}$ vom Gewicht der Phenylbenzoyl-benzoesäure an Phenylanthrachinon und daneben ein hellbraunes, in Methylalkohol und alkoholischem Kali unlösliches, nicht »küpendes«, in konzentrierter Schwefelsäure rotviolett lösliches Produkt der Zusammensetzung annähernd $C_{60}H_{38}O_7$. Ähnliche hochmolekulare Kondensationsprodukte erhielten Limpricht und Wiegand (A. 311, 187 [1900]) beim Erhitzen von Toluyl-*o*-benzoesäure oder deren Chlorid. Vermutlich greift in allen diesen Fällen das Carboxyl der einen Molekel in einen der nicht carboxylierten Kerne einer zweiten Molekel ein.

Ein leicht zu reinigendes Produkt entsteht, wenn man 2 g Biphenyl-monophthaloylsäure in kleinen Anteilen unter Umrühren in 10 g geschmolzenes Chlorzink einträgt und die Temperatur $\frac{1}{2}$ Stunde bei 280—285° hält. Die Schmelze liefert, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und dann in angegebener Weise weiter verarbeitet, 0.75 g 2-Phenylanthrachinon. Durch langsames Krystallisieren aus Methylalkohol entstehen hellgelbe Nadeln vom Schmp. 160—161°.

Für die Analyse wurde bei 120—125° getrocknet.

0.1238 g Sbst.: 0.3835 g CO₂, 0.0490 g H₂O.

C₂₀H₁₂O₂. Ber. C 84.50, H 4.22.

Gef. » 84.48, » 4.40.

2-Phenylanthrachinon löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Benzol, schwerer in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff; konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit roter Farbe auf. Mit alkoholischem Kali gibt es rasch eine dunkelrote Lösung (Reduktion zu Phenyl-anthrahydrochinon), deren Farbe beim Erkalten und Lufteinschütteln wieder verschwindet.

Phenylbenzyl-o-benzoesäure, 4-Phenyl-diphenylmethan-2'-carbonsäure
(Formel IV).

Die Reduktion der Phenylbenzoyl-*o*-benzoesäure zum Lacton der Phenylbenzhydril-*o*-benzoesäure und zur Phenylbenzyl-*o*-benzoesäure sowie die Eigenschaften dieser Verbindung sind schon von Elbs und Clever (a. a. O.) untersucht worden. Sie erhielten die letzterwähnte Säure durch Reduktion der Phenylbenzoyl-*o*-benzoesäure in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub unter Zusatz von etwas Kupfersulfat, aber nur in einer Ausbeute von etwa 15% der Theorie.

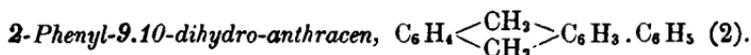
Wir haben mit Erfolg den Versuch gemacht, die Ausbeute durch Benutzung von Natronlauge an Stelle von Ammoniak und Verlängerung der Reaktionsdauer zu erhöhen. Nach folgendem Verfahren ist die Ausbeute quantitativ¹⁾:

¹⁾ Unter Anwendung der Methode von Elbs und Clever — Reduktion in ammoniakalischer Lösung mittels Zinkstaubes unter Zusatz von etwas Kupfersulfat — hat der eine von uns mit Chr. Seer auch die aus *o*-Benzoyl-benzoesäure in brauchbarer Weise bisher nur indirekt darstellbare Benzyl-*o*-benzoesäure (Rotering, J. 1875, 598; B. 9, 633 [1876]; F. Ullmann, A. 291, 17 [1896]; H. Meyer, M. 25, 1177 [1904]) in quantitativ verlaufender Reaktion gewonnen und verfahren wir dabei wie folgt: 3 g *o*-Benzoyl-benzoesäure werden mit 100 ccm konzentriertem wäßrigem Ammoniak, 5 g Zinkstaub und einer aus 5 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Kupfersulfatlösung durch Zufügen von verdünntem Ammoniak bis zum Verschwinden des Niederschlages erhaltenen ammoniakalischen Kupferlösung 72 Stunden unter Rück-

30 g Phenylbenzoyl-*o*-benzoesäure, 940 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge, 45 g Zinkstaub und 75 ccm ammoniakalische Kupferlösung — hergestellt durch Zusatz von $\frac{2}{1}$ -n. Ammoniak zu $\frac{2}{1}$ -n. Kupfersulfat bis zur klaren Lösung — werden 144 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach je 12 Stunden wird etwas Zinkstaub (1—2 g) und Natronlauge zugegeben. Man filtriert heiß, wäscht mit etwas Natronlauge nach und scheidet die Phenylbenzyl-*o*-benzoesäure durch überschüssige Salzsäure aus. Durch Umfällen aus Sodalösung oder verdünntem Ammoniak werden allfällige Spuren des unlöslichen Phenylbenzhydril-*o*-benzoesäure-lactons entfernt. Die so in einer Ausbeute von 28.6 g erhaltene schneeweiße Phenylbenzyl-*o*-benzoesäure ist schon fast rein und schmilzt bei 184—186°.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man 25.8 g reine Säure vom Schmp. 185—186°.

Phenylbenzyl-*o*-benzoesäure entsteht auch, aber weniger rein und in etwas geringerer Ausbeute, wenn man 3 g Phenylbenzoyl-*o*-benzoesäure, 3.6 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 0.6 g roten Phosphor 4 Std. im Bombenrohr bei 134—135° erhitzt. Zur Darstellung größerer Mengen ist dieses Verfahren natürlich ungeeignet. Auch geht die Reaktion bei nur wenig höherer Temperatur weiter; die Phenylbenzyl-*o*-benzoesäure wird ähnlich der Benzyl-*o*-benzoesäure¹⁾ zum Teil zu Phenylanthron kondensiert und dieses weiter zu 2-Phenyl-dihydro-anthracen reduziert.



6 g Phenylbenzoyl-*o*-benzoesäure, 7.2 ccm Jodwasserstoffsäure und 1.2 g roter Phosphor werden im Bombenrohre 4 Stunden auf 140—145° erhitzt. Das in verdünnter heißer Natronlauge unlösliche Reaktionsprodukt läßt sich durch siedenden Alkohol in zwei Teile trennen. Ungelöst bleibt ein in der Hitze geschmolzenes, beim Erkalten zu einer

fluß zum Sieden erhitzt und etwa alle 2 Stunden 5 ccm konzentriertes Ammoniak zugegeben. Das Filtrat wird kalt mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag ausgewaschen, aus kalter Sodalösung umgefällt, wobei etwa vorhandene Spuren von Lacton zurückbleiben, und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Verwendet man an Stelle von Ammoniak Natron- oder Kalilauge, so gelangt man bei derselben Reaktionsdauer nicht über eine Ausbeute von 11% der Theorie. Benzoyl-*o*-benzoesäure, Benzhydril-*o*-benzoesäurelacton und Benzyl-*o*-benzoesäure unterscheiden sich voneinander im Verhalten gegen Vitriolöl. Die Lösung der Benzoyl-*o*-benzoesäure in Vitriolöl ist gelb und behält diese Farbe in der Hitze, die des Benzhydril-*o*-benzoesäurelactons ist gelb und wird bei 160—170° grün, die der Benzyl-*o*-benzoesäure ist hellgelb und wird bei 140° rot.

¹⁾ F. Ullmann, A. 291, 18 [1896].

spröden Masse erstarrendes Produkt, das nicht näher untersucht wurde. Aus dem alkoholischen Filtrate scheidet sich das Phenyl-dihydro-anthracen als schwach gelblicher Körper aus, leicht löslich schon in kaltem Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlormethan, etwas schwerer in Äther und Eisessig. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt es bei 93—96° (Ausbeute 1.7 g).

0.1384 g Sbst.: 0.4733 g CO₂, 0.0790 g H₂O.

C₂₀H₁₆. Ber. C 93.75, H 6.25.

Gef. » 93.27, » 6.33.

2-Phenyl-dihydro-anthracen wird durch halbstündiges Kochen in Eisessig mit der berechneten Menge Chromsäure zu 2-Phenyl-anthrachinon oxydiert.

2-Phenyl-anthron-9 (Formel V).

Phenylbenzyl-*o*-benzoesäure läßt sich durch konzentrierte Schwefelsäure nicht in Phenyl-anthron verwandeln, da die Sulfierung mit größerer Geschwindigkeit verläuft, als die Kondensation. Schon nach zweistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur — die anfangs farblose Lösung wird bald rot — ist alles in Sulfosäure verwandelt, die sich aus der mit Wasser mäßig verdünnten und erkalteten Lösung in mikroskopischen, in mehr Wasser oder in Alkohol leicht löslichen Krystallnadeln ausscheidet. Dagegen erhält man durch viertelstündiges Erhitzen von Phenylbenzyl-*o*-benzoesäure mit Natriumamid auf 190° eine erst violette, dann grüne Schmelze, die zum größten Teil aus Phenylanthron besteht. Am einfachsten und ganz glatt erfolgt aber die Kondensation durch geschmolzenes Chlorzink nach folgendem Verfahren:

12 g gepulverte Phenylbenzyl-*o*-benzoesäure werden mit 36 g geschmolzenem und gepulvertem Chlorzink innig gemischt und 20 Minuten im Ölbade auf 180—185° erhitzt. Die erkaltete und gepulverte Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure und mit Ammoniak ausgekocht und der aus fast reinem Phenylanthron bestehende gelbliche Rückstand (10.5 g vom Schmp. 143—145°) mit wenig Tierkohle einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Produkt bildet fast farblose Krystalle vom Schmp. 144—145°.

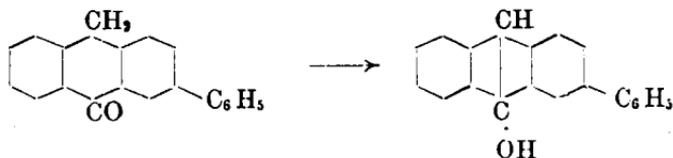
0.1265 g Sbst.: 0.4117 g CO₂, 0.0580 g H₂O.

C₂₀H₁₄O. Ber. C 88.88, H 5.19.

Gef. » 88.76, » 5.09.

2-Phenyl-anthron-9 ist in Aceton, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Eisessig beim Erwärmen. Es löst sich ferner in etwa 20 Tln. siedendem

Alkohol, schwer dagegen in Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst es rötlichgelb mit grünlichgelber Fluorescenz. In siedender verdünnter Natronlauge geht es mit gelber Farbe und ebensolcher starker Fluorescenz in Lösung, unter Umwandlung in Phenyl-anthranol:



2-Phenyl-anthrachinon aus 2-Phenyl-anthron.

Man führt die Oxydation am besten nach dem Verfahren von F. Goldmann¹⁾ über das Dibrom-phenyl-anthron mittels Brom und Eisessig aus. 0.5 g Phenylanthron werden durch gelindes Erwärmen in 30 ccm Eisessig gelöst und nach dem Erkalten 0.57 g Brom in 5 ccm Eisessig zugefügt. Nach einer halben Stunde ist das Brom verschwunden. Nachdem die hellgelbe Lösung über Nacht gestanden hatte, wurde sie $\frac{1}{2}$ Stunde zu lebhaftem Sieden erhitzt, wobei Bromwasserstoff entweicht und die Lösung dunklere Farbe annimmt, indem das Dibromid in 2-Phenylanthrachinon übergeht. Dieses wird durch Wasser ausgefällt, mit etwas Natronlauge und Wasser gewaschen und aus Methylalkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle krystallisiert.

Das Produkt erwies sich als identisch mit 2-Phenylanthrachinon direkt aus Phenylbenzoyl-*o*-benzoesäure. Die Ausbeute betrug 62 % der Theorie.

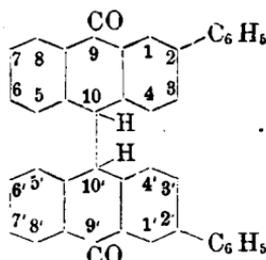
Auch durch Chromsäure läßt sich Phenylanthron zu Phenylanthrachinon oxydieren, wenn man ersteres, in Eisessig gelöst, mit dem Anderthalbfachen der Theorie an Chromsäure 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Man gießt in Wasser, neutralisiert mit Soda und äthert aus. Dem Ätherrückstand entzieht man unverändertes Phenylanthron durch siedende Natronlauge, das Phenylanthrachinon durch Ausküpen mit alkalischem Natriumhydrosulfit und krystallisiert das aus der Küpe durch Luft gefällte Produkt wie oben aus Methylalkohol. Die Ausbeute beträgt hier etwa 40%.

Arbeitet man mit der berechneten Menge Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur, dann sind dem Phenylanthrachinon beträchtliche Mengen Diphenyl-dianthron beigemischt. Reiner und in besserer Ausbeute gewinnt man dieses nach dem Verfahren von Dimroth²⁾ zur Darstellung von Dianthron aus Anthranol mittels Eisenchlorid.

¹⁾ B. 20, 2436 [1887].

²⁾ B. 34, 222 [1901].

2.2'-Diphenyl-
10.10'-dianthron-9.9',



Eine siedende Lösung von 2 g 2-Phenyl-anthron in Eisessig wird allmählich mit 1.8 g krystallwasserhaltigem Eisenchlorid in 16.2 g Wasser versetzt, gegebenenfalls unter Nachfügen von soviel Eisessig, daß alles in Lösung bleibt.

Nach einstündigem Sieden, wobei sich schon eine kleine Menge Diphenyl-dianthron ausscheidet, wird mit Wasser verdünnt und solange gekocht, bis das ölig ausgefällte Reaktionsprodukt sich zu einem Harzkuchen zusammenballt, der von der Flüssigkeit leicht getrennt werden kann. Er wird zur Entfernung unveränderten Phenylanthrons mit $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge ausgekocht und unter Zuhilfenahme von Tierkohle mehrmals aus siedendem Toluol umkrystallisiert. Weiße kleine Krystalle vom Schmp. 222—222.5° in einer Ausbeute von 1.1 g.

Für die Analyse wurde bei 130° getrocknet.

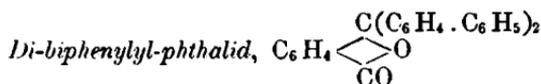
0.1275 g Sbst.: 0.4180 g CO₂, 0.0557 g H₂O.

· C₄₀H₂₆O₂. Ber. C 89.22, H 4.83.

Gef. » 89.41, » 4.85.

Diphenyl-dianthron ist unlöslich in wäßriger Natronlauge, aber leicht (rötlichgelb) in alkoholischem Kali (Enolsierung) und wird daraus durch Wasser wieder gefällt (Hydrolyse und Ketsierung).

II. Kondensation von Diphenyl mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol oder überschüssigem, geschmolzenem Phthalsäureanhydrid.



Beim Erhitzen von Diphenyl mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzollösung auf 100° oder in Phthalsäureanhydridlösung auf 130° erhält man keine Phenylbenzoyl-benzoesäure, sondern — was bei Verwendung von Phthalsäureanhydrid als Lösungsmittel recht merkwürdig ist — in der Hauptsache das von Pawlewski¹⁾ aus Diphenyl, Phthalylchlorid und Aluminiumchlorid dar-

¹⁾ B. 28, 513 [1895].

gestellte sog. Di-biphenyl-*o*-phthalid. Der Körper, den Pawlewski in Händen hatte, war — was dieser Autor zwar nicht erwähnt, wie aber aus dem Verhalten beim Erhitzen der Substanz unzweifelhaft hervorgeht — keine einheitliche Verbindung. Dann er erweichte bei 98—100°, war aber bei 120° noch nicht ganz geschmolzen. Es dürfte sich wohl um eine Mischung zweier Di-biphenyl-phthalide, das eine mit *para*-Stellung, das andere mit *ortho*-Stellung des Phthalid-Kohlenstoffs zur Biphenylbindung, gehandelt haben.

Dasselbe gilt wahrscheinlich für das von uns erhaltene Reaktionsprodukt, wenn dieses auch — wenigstens in Phthalsäureanhydrid-Lösung dargestellt — reiner ist als jenes von Pawlewski.

Wir brachten z. B. ein Gemisch von 4 g Diphenyl, 16.8 g Aluminiumchlorid und 80 g Phthalsäureanhydrid innerhalb ½ Stde. auf 130° und hielten die Temperatur so lange — etwa 1 Stde. — bei 130—135°, bis die lebhafte Chlorwasserstoff-Entwicklung nachgelassen hatte. Es wurde die kalte dunkelrotbraune Schmelze mit verdünnter Salzsäure zersetzt, filtriert, die Phthalsäure durch Auskochen mit Ammoniak oder verdünnter Natronlauge entfernt, der hellgraue pulverige Rückstand in heißem, 10-proz. alkoholischem Natron gelöst und durch Einfiltrieren in verdünnte Essigsäure in reinerer Form wieder gefällt. Es entsteht ein fast farbloser, schwach rötlicher Niederschlag, der mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und für die Analyse bei 50—60° getrocknet wurde. Ausbeute 6 g.

0.1207 g Sbst.: 0.3850 g CO₂, 0.0530 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₂. Ber. C 87.67, H 5.02.

Gef. » 86.99, » 4.88.

Wird die Substanz stundenlang auf 115° erhitzt, so schmilzt sie zu einer dunkelbraunen Masse zusammen, bei raschem Erhitzen sintert sie erst bei etwa 135° und schmilzt sehr unscharf bei etwa 160°. Zur weiteren Reinigung kann man die Substanz aus mit Tierkohle gekochter und filtrierter benzolischer Lösung durch Ligroin fällen oder in Chloroform lösen und in der Hitze bis zu eben noch bestehenbleibender Trübung Alkohol hinzufügen. Das Phthalid scheidet sich dann beim Erkalten als farbloses amorphes Pulver aus, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umlösen etwa bei 235—247° liegt. Es ist unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, ziemlich leicht löslich in Eisessig und Chloroform, spielend leicht in Aceton, Schwefelkohlenstoff und Benzol, konnte aber nicht krystallisiert erhalten werden. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz dunkelblau.

Die Unlöslichkeit in Alkalien, Ammoniak und alkalischem Hydrosulfit, die Leichtlöslichkeit in heißem alkoholischem Natron¹⁾ und

¹⁾ In alkoholischem Kali ist die Substanz viel schwerer löslich, offenbar wegen der geringen Löslichkeit des entstehenden Kaliumsalzes.

Nichtfällbarkeit aus dieser farblosen Lösung durch Wasser sind bezeichnend für ihre Phthalid-Natur¹⁾.

III. Kondensation von Diphenyl mit Phthalsäureanhydrid durch Zusammenbacken mit Aluminiumchlorid.

Diphenyl-4.4'-diphthaloylsäure (Formel I).

10 g Diphenyl, 38 g Phthalsäureanhydrid und 79 g Aluminiumchlorid werden fein gepulvert und innig gemischt in einem Gefäße mit Chlorcalcium-Verschuß innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. im Ölbade auf 100° angeheizt und 9 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Bei 70—80° beginnt lebhaftere Entwicklung von Chlorwasserstoff, die Masse wird grün, nachher rotbraun. Nach dem Erkalten wird mit salzsäurehaltigem Wasser zersetzt und zum Sieden erhitzt, wobei sich das Ungelöste zu einer halbgeschmolzenen Masse zusammenballt. Diese wird zur Entfernung der Phthalsäure wiederholt mit viel Wasser ausgekocht unter gleichzeitigem Dampfdurchleiten, wobei Spuren von Diphenyl mit übergehen. Der nach dem Erkalten gepulverte Harzkuchen wird in wenig verdünntem, heißem Ammoniak gelöst, von etwa 1 g 2-Phenylanthrachinon abfiltriert und das kalte Filtrat vorsichtig mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei die rohe Diphenyl-diphthaloylsäure in braunen Flocken ausfällt. Diese werden mit 4 l kaltem Wasser 2 Stdn. turbiniert und dieser Vorgang nochmals wiederholt, um die letzten Anteile beigemengter Phthalsäure herauszulösen. Das Rohprodukt wurde bei 110° getrocknet, wobei es zu einer braunen Masse zusammenschmilzt. Ausbeute 22 g.

0.1921 g Sbst.: 0.3650 g CO₂, 0.0487 g H₂O.

C₂₈H₁₈O₆. Ber. C 74.70, H 4.00.

Gef. » 75.35, » 4.09.

Dieses Produkt ist, wie aus Eigenschaften und Analyse ersichtlich, keine reine Diphenyl-diphthaloylsäure. Es ist vielmehr durch die gleich zu besprechende Anthrachinonyl-benzoyl-benzoesäure (Formel VII. — C₂₈H₁₆O₅. Ber. C 77.77, H 3.70) verunreinigt, was daraus hervorgeht, daß seine gelbe alkalische Lösung, mit Natriumhydrosulfid erwärmt, eine dunkelrötlichbraune Küpe gibt, also ein Anthrachinonderivat enthalten muß; vielleicht sind auch Spuren von Phenylbenzoyl-benzoesäure (Formel III) dabei. Aus heißem Xylol, worin das Produkt, wie auch in Benzol und Toluol, ziemlich schwer

¹⁾ In entsprechender Weise erhielten Scholl und Seer (wie später berichtet werden soll) aus Dihydroanthracen, Aluminiumchlorid und Phthalsäureanhydrid, mit letzterem als Lösungsmittel, ein Bis-dihydroanthryl-phthalid.

mit hellgelber Farbe löslich ist, läßt es sich — allerdings mit beträchtlichen Verlusten — in hellgelben mikroskopischen Krystallen erhalten, aber nach der Analyse zu schließen nicht in größerer Reinheit, sondern noch reicher an Anthrachinonyl-benzoyl-benzoesäure als das Rohprodukt. Angesichts dieses und weiterer ähnlicher Befunde haben wir uns nicht weiter um die Reinigung bemüht¹⁾, um so weniger als die erwähnte Verunreinigung kein Hindernis darstellte für die Erreichung des Haupt- und Endzieles, nämlich die Gewinnung des 2.2'-Dianthrachinonyls. In reinerer Form dürfte man die Säure wahrscheinlich über eines ihrer Salze, vielleicht Calcium- oder Bariumsalz, gewinnen können.

[Anthrachinonyl-benzoyl]-*o*-benzoesäure (*Phthaloyl-biphenyl-phthaloylsäure*, 4-Anthrachinonyl-benzophenon-2-carbonsäure) (Formel VII).

1 g der einmal aus Xylol krystallisierten Diphenyl-diphthaloylsäure wird mit 30 g konzentrierter Schwefelsäure 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Dabei ist nicht zu vermeiden, daß ein Teil weiter zu 2.2'-Dianthrachinonyl kondensiert wird. Es wird in Wasser gegossen, vom Ausgeschiedenen abfiltriert und der Rückstand zur Entfernung von etwa beigemengter wasserlöslicher Sulfosäure der Phenylbenzoyl-*o*-benzoesäure mit Wasser ausgekocht, bis dieses farblos bleibt. Das Ungelöste wird mit heißem Ammoniak ausgezogen, wobei 2.2'-Dianthrachinonyl (0.45 g) zurückbleibt, während die Anthrachinonyl-benzoyl-benzoesäure in Lösung geht und aus dem Filtrate durch Salzsäure gefällt wird (0.26 g). Für die Analyse wurde sie bei 145° getrocknet.

0.1229 g Sbst.: 0.3470 g CO₂, 0.0440 g H₂O.

C₂₈H₁₆O₅. Ber. C 77.77, H 3.70.

Gef. » 77.00, » 3.97.

Die Substanz schmolz nach vorherigem Sintern von 217—230°, lag also noch nicht in reinem Zustande vor. Sie löst sich bei gelindem Erwärmen leicht in verdünntem Ammoniak mit hellgelber Farbe, schwer in verdünnter Natronlauge. Diese Lösung gibt mit

¹⁾ Der Versuch, die Diphenyl-diphthaloylsäure analog der α -Naphthoyl-*o*-benzoesäure (Pickles und Weizmann, P. Ch. S. 20, 201 [1904]) über Grignardsche Zwischenprodukte aus *p*-Dibromdiphenyl, Magnesium und Phthal säureanhydrid zu gewinnen, scheiterte an der Unmöglichkeit, *p*-Dibromdiphenyl mit Magnesium zur Reaktion zu bringen. Das *p*-Dibromdiphenyl stellt man mit besserer Ausbeute als nach Fittig (A. 132, 204 [1864]) dar, indem man 7.8 g (1 Mol.) Diphenyl, 80 g Eisessig und 10 ccm Brom (4 Mol.) unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff nachgelassen hat (3 Stdn.). Beim Erkalten krystallisiert das Produkt sofort in reinem Zustande aus in einer Ausbeute von 11.3 g (70.6 % der Theorie).

Natriumhydrosulfit erwärmt eine dunkelrote Küpe. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich rötlichgelb.

2.2'- oder β -Dianthrachinonyl (Formel II).

8 g Diphenyl-diphthaloylsäure werden in 250 g konzentrierter Schwefelsäure 10 Stunden auf 100° erhitzt. Man gießt in Wasser, filtriert und kocht den behufs besseren späteren Filtrierens zuvor einige Zeit auf etwa 100° erhitzten Rückstand wiederholt mit verdünntem Ammoniak aus. Das zurückbleibende rohe β -Dianthrachinonyl (5.1 g) ist nach zweimaligem Umkrystallisieren aus je 60 Tln. siedendem Nitrobenzol (wobei etwa 50% Verluste) rein und schmilzt bei 387—388° (unkorr.). Es bildet wohlausgebildete, bräunlichgelbe, kleine Nadeln, fast unlöslich in siedendem Eisessig und den üblichen tief-siedenden Mitteln. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit hellgelber Farbe, in heißem, alkalischem Hydrosulfit rötlichbraun. Für die Analyse wurde es bei 210° getrocknet.

0.1260 g Subst.: 0.3737 g CO₂, 0.0405 g H₂O.

C₂₈H₁₄O₄. Ber. C 81.16, H 3.38.

Gef. » 80.89, » 3.57.

IV. 2.2'-Dianthrachinonyl aus 2-Jod-anthrachinon.

(Mitbearbeitet von Dr. Karl Holdermann.)

Zur Darstellung des 2-Jod-anthrachinons aus 2-Amido-anthrachinon nahmen wir nicht den von Kaufler¹⁾ eingeschlagenen Weg über das Diazoniumchlorid, sondern den über das Diazoniumsulfat²⁾ und verfahren so, daß wir 25 g 2-Amidoanthrachinon, in 250 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, durch allmählichen Zusatz von 9 g Natriumnitrit innerhalb 1/2 Stunde bei 3—10° und weiteres 2 1/2-stündiges Turbinieren bei Zimmertemperatur diazotierten, die Lösung tropfenweise in 1 1/2 l Eis und Wasser einrührten, von ausgeschiedenen, in verdünnter Schwefelsäure recht schwer löslichen, aus reinem Wasser durch konzentrierte Schwefelsäure oder Alkohol leicht krystallinisch fällbaren Anthrachinonyl-2-diazoniumsulfat³⁾ und Nebenprodukten abfiltrierten und dem Filtrückstand (33.5 g) das Diazoniumsulfat durch Turbinieren mit 5 l Wasser von Zimmertemperatur während 20 Minuten entzogen. Das Ungelöste besteht zum Teil aus alkalilöslichem 2-Oxyanthrachinon, zum Teil aus einem alkaliumlöslichen, schwarzbraunen Produkt, das aus dunkelroter Hydrosulfitküpe direkt auf Baumwolle zieht. Man versetzt die wäßrige Lösung des Diazoniumsulfats mit 25 g Jodkalium in wenig

¹⁾ B. 37, 60 [1904].

²⁾ Vgl. F. Ullmann, D. R.-P.-Anmeldung U. 3734 (19. VII. 09).

³⁾ Das reine feste Diazoniumsulfat gibt mit 2/1-n. Natronlauge zunächst eine klare Lösung, die aber sofort einen dicken Niederschlag des Azotats ausscheidet.

Wasser, läßt über Nacht stehen, erhitzt dann $\frac{1}{2}$ Stunde zu lebhaftem Sieden, filtriert vom 2-Jodanthrachinon ab und wäscht mit verdünnter Natriumbisulfidlösung, dann mit Natronlauge nach. Die Reinigung erfolgte nach Kauflers Angaben. Ausbeute 53.4% der Theorie.

Zur Umwandlung des 2-Jodanthrachinons nach dem Ullmannschen Verfahren in 2.2'-Dianthrachinonyl arbeitet man folgendermaßen: 20 g 2-Jodanthrachinon werden, mit 20 g Kupferpulver durch Zerreiben innig gemischt, in einem weiten Reagensrohr im Kohlendioxyd-Strom im Metallbad erhitzt. Bei etwa 230° beginnt die Einwirkung, so daß die Temperatur im Innern rasch auf 330° steigt und etwas Anthrachinon heraussublimiert. Die Temperatur des Bades wird noch $\frac{1}{2}$ Stunde bei 230—240° gehalten, dann 1 Stunde auf 300° erhöht. Man läßt im Kohlendioxyd-Strom erkalten, pulvert die erstarrte Schmelze und küpt sie durch halbstündiges Turbinieren mit 400 ccm fünfprozentiger Natronlauge unter Zusatz von 20 g festem Natriumhydrosulfit bei 60—70° aus. Es wird filtriert und das Filter mit alkalischer Hydrosulfitlösung von der angegebenen Stärke und Temperatur ausgewaschen, bis das Filtrat fast farblos läuft, wofür nochmals etwa 400 ccm Lösung verbraucht werden. Aus diesen Filtraten wird das rohe 2.2'-Dianthrachinonyl durch längeres Einleiten von Luft oder Sauerstoff als hellbraunes Pulver ausgefällt (12.2 g). Zur Entfernung beigemengten Anthrachinons wird es zweimal mit je 720 g Eisessig $\frac{3}{4}$ Stunden ausgekocht (720 g Eisessig lösen bei Siedehitze etwa 12 g Anthrachinon) und das Ungelöste (7.5 g) aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert (6.1 g).

Für die Analyse wurde bei 170° getrocknet.

0.1365 g Sbst.: 0.4064 g CO₂, 0.0440 g H₂O.

C₂₈H₁₄O₄. Ber. C 81.16, H 3.38.

Gef. » 81.20, » 3.58.

Das so erhaltene 2.2'-Dianthrachinonyl bildet ein hellgelblich-graues, silbern glänzendes Krystallpulver von den oben für 2.2'-Dianthrachinonyl aus Biphenyl-diphthaloylsäure angegebenen Eigenschaften.

Von den beiden Darstellungsmethoden möchten wir der aus 2-Jodanthrachinon wenigstens für Arbeiten in kleinerem Maßstab den Vorzug geben.

Versuche zur direkten Umwandlung des Diazoniumsulfats in β -Dianthrachinonyl mittels Essigsäureanhydrid und Kupferpulver schlugen im Gegensatz zu dem diesbezüglichen erfolgreichen Versuch in der α -Reihe¹⁾ fehl. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt keine Reaktion ein, beim Erwärmen entsteht β -Oxyanthrachinon.

¹⁾ B. 40, 1697 [1907].

Dinitro-2.2'-dianthrachinonyl.

0.3 g aus konzentrierter Schwefelsäure gefälltes und bei 100° getrocknetes 2.2'-Dianthrachinonyl wurden mit 18 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.45 5 1/2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt; nach 4 Stunden war klare Lösung eingetreten.

Das Produkt wurde durch Wasser als hellgelbes Pulver ausgefällt und mit Wasser ausgekocht.

Für die Analyse wurde bei 150° getrocknet.

0.1643 g Subst.: 8.6 ccm N¹⁾ (26°, 752.5 mm).

C₂₈H₁₂O₄N₂. Ber. N 5.55. Gef. N 5.75.

Das Produkt ist so gut wie unlöslich in den üblichen tiefer siedenden Mitteln, verhältnismäßig leicht löslich in siedendem Nitrobenzol und kann daraus in undeutlich krystallinischer Form erhalten werden. Es schmolz sehr unscharf bei etwa 330°; wahrscheinlich liegt also keine einheitliche Verbindung vor. Auch andere Versuchsbedingungen und Nitriermethoden (Salpeterschwefelsäure) gaben kein besseres Resultat.

Diamido-2.2'-dianthrachinonyl.

Entsteht, wenn man 1 g feucht zerriebenes Dinitro-2.2'-dianthrachinonyl mit 60 g Wasser und 10 g krystallisiertem Natriumsulfid 1 Stunde unter Rückfluß kocht. Die Farbe geht von hellgelb über schwarz in dunkelbraunrot über. Das Reaktionsprodukt ist ein nicht krystallisierbares, rotbraunes Pulver und bei 400° noch nicht geschmolzen. Für die Analyse wurde bei 130° getrocknet.

0.1693 g Subst.: 9.2 ccm N (26°, 762.5 mm).

C₂₈H₁₆O₄N₂. Ber. N 6.31. Gef. N 6.05.

Mit alkalischem Natriumhydrosulfid erwärmt, gibt Diamido-2.2'-dianthrachinonyl eine dunkelrotbraune Küpe, die im Gegensatz zu der aus Diamido-1.1'-dianthrachinonyl²⁾ auf ungebeizte Baumwolle zieht. Die feuchte Anfärbung schlägt mit Salzsäure in hellgelb um (Chlorhydrat), durch Auswaschen mit Wasser wird das ursprüngliche Braunrot wieder hergestellt.

Versuche, aus dem Diamidokörper durch Erhitzen für sich oder mit Säuren Ammoniak abzuspalten, um zu einem Carbazolderivat zu gelangen³⁾, blieben ohne Erfolg.

Graz, im April 1911.

¹⁾ Die Bestimmung wurde mit Kaliumchlorat ausgeführt; vgl. B. 43, 342 [1910].

²⁾ B. 43, 1740, 1741 [1910].

³⁾ Nach Täuber, B. 24, 197 [1891]; vgl. D. R.-P.-Anmeldungen der B. A. S. F., B. 46806 (22. VI. 07) und B. 47704 (20. IX. 07).