

## 146. R. Scholl und Chr. Seer:

**Einführung mehrerer Phthalsäurereste in aromatische Verbindungen. II. Versuche mit Derivaten des Diphenyls.**

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 6. April 1911.)

In der vorangehenden Mitteilung von Scholl und Neovius ist u. a. über Versuche zur Einführung zweier Phthalsäurereste in Diphenyl berichtet worden. Schon bevor diese Versuche den gewünschten Erfolg gezeitigt hatten, hatten wir damit begonnen, Derivate des Diphenyls und zwar zunächst Methyl-, Hydroxyl- und Methoxylderivate<sup>1)</sup> in besagter Richtung zu untersuchen. Dabei gingen wir von der Erwartung aus, daß die Einführung zweier Phthalsäurereste nur bei jenen Derivaten gelingen werde, in denen der Eintritt in *para*-Stellungen zu den Substituenten des Diphenyls erfolgen könne, wie im *as*-Di-*m*-xylyl (vergl. die voranstehende Mitteilung). In der Tat zeigte sich, daß *o*-Ditolyl unter den üblichen Bedingungen — Einwirkung von Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid unter Verwendung eines Lösungsmittels — leicht in eine *o*-Ditolyl-diphthaloylsäure, *p*-Ditolyl dagegen wie Diphenyl selbst nur in eine Monophthaloylsäure verwandelt wird. Noch schwieriger als *p*-Ditolyl und nur unter Verwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel reagiert *p*-Dimethoxy-diphenyl. Es schließt sich aber im übrigen in seinem Verhalten dem *p*-Ditolyl an und gibt — unter gleichzeitiger Verseifung der Methoxyle — *p*-Dioxydiphenyl-monophthaloylsäure, während *p*-Dioxy-diphenyl selber unter den genannten Bedingungen überhaupt nicht angegriffen wird.

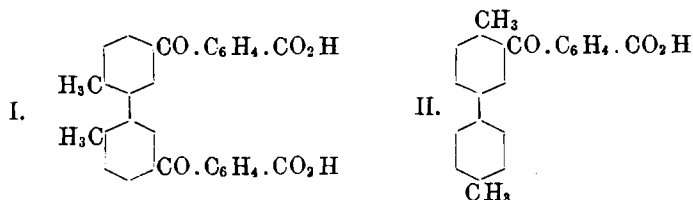
Was die Stellung der Phthalsäurereste in diesen Mono- und Diphthaloylsäuren anlangt, so ist zunächst aus dem Umstande, daß *o*-Ditolyl unter denselben Bedingungen leicht eine Diphthaloylsäure bildet, unter denen das Diphenyl nur in eine Monophthaloylsäure übergeht, zu schließen, daß im *o*-Ditolyl die Methylene den Ort des neuen Substituenten bestimmen, der *o*-Ditolyl-diphthaloylsäure somit die Konstitution I zukommt.

Diesen Sonderschluß darf man aber wohl dahin verallgemeinern, daß Alkyle auf neue Substituenten des Benzolkerns im allgemeinen<sup>2)</sup> stärker orientierend wirken als Aryle. Unter

<sup>1)</sup> Ausführliches in der Dissertation von Chr. Seer, Karlsruhe 1908.

<sup>2)</sup> Siehe dagegen das Verhalten des Fluorens, G. Goldschmiedt und Lipschitz, M. 25, 116 [1904].

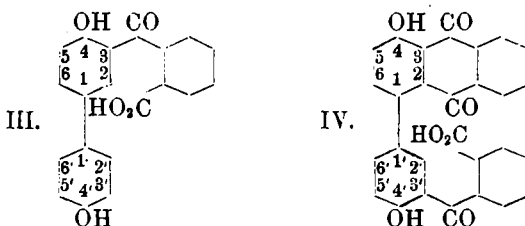
dieser Voraussetzung entspricht der *p*-Ditolyl-monophthaloylsäure die Formel II.



Übereinstimmend mit der letztgenannten Säure ist auch die *p*-Dioxydiphenyl-monophthaloylsäure konstituiert. Denn aus der von Kunze<sup>1)</sup> studierten Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Dioxybiphenyl ist zu schließen, daß neu eintretende Substituenten hier, wie zu erwarten, der Wirkung der Hydroxyle folgen.

Erst als diese Versuche ihrem Abschlusse nahe waren, gelang es Scholl und Neovius, worüber in der voranstehenden Mitteilung berichtet wurde, in das Diphenyl selbst zwei Phthalsäurereste einzuführen, indem sie es mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid ohne Verwendung eines Lösungsmittels bei 110° zusammenbuckten. Diese Beobachtung veranlaßte uns, *p*-Dioxy- und *p*-Dimethoxy-diphenyl neuerdings zu prüfen.

Beim Zusammenbacken von *p*-Dioxydiphenyl mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid tritt in der Tat Reaktion in der besagten Richtung ein und es entsteht bei 130–135° eine Mischung von Dioxydiphenyl-phthaloylsäure (III) und Phthaloyl-dioxydiphenyl-phthaloylsäure (IV),

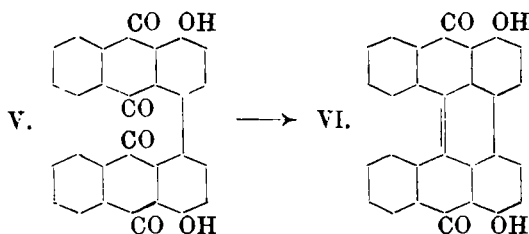


Geht man mit der Temperatur bis 150°, so erhält man in guter Ausbeute sofort Dioxy-dianthrachinonyl (V), das nach der vor kurzem mitgeteilten Methode zur Darstellung des *meso*-Benzdianthrone<sup>2)</sup> (Helianthrone) durch Reduktion mittels Kupferpulvers in konzentrierter

<sup>1)</sup> B. 21, 3331 [1888].

<sup>2)</sup> B. 43, 1734 [1910].

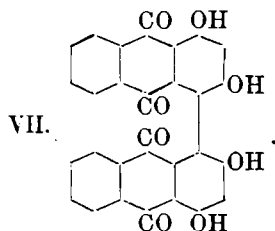
Schwefelsäure leicht zu Dioxy-*meso*-benzdianthron (VI) kondensiert werden kann:



Dioxy-*meso*-benzdianthron ist ein Küpenfarbstoff, wie *meso*-Benzdianthron selbst und färbt aus grüner Küpe ungebeizte Baumwolle in ähnlichen Tönen, nur etwas rotstichiger, als Pyranthron.

Bäckt man *p*-Dimethoxy-diphenyl mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid bei 150° zusammen, so entsteht, indem die Methoxygruppen verseift werden, dasselbe Dioxydianthrachinonyl (V) wie aus Dioxydiphenyl.

Wir haben die Backmethode schließlich noch am Diresorcain geprüft. Dieses verhält sich wie Diphenol und liefert als Endprodukt 2.4.2'.4'-Tetraoxy-1.1'-dianthrachinonyl,



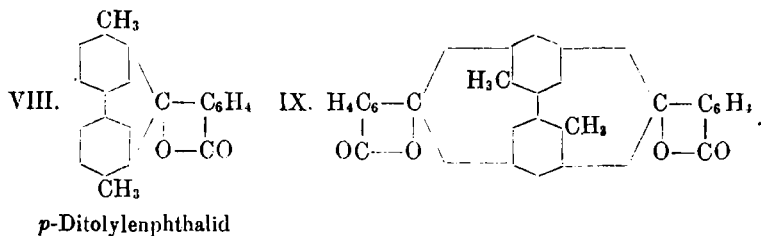
Versucht man, die im Vorstehenden angeführten Mono- und Diphtaloylsäuren auf dem üblichen Wege mittels konzentrierter Schwefelsäure zu den entsprechenden Anthrachinonderivaten zu kondensieren, so stößt man wegen der Bildung beträchtlicher Mengen sulfierter Produkte auf große Schwierigkeiten, dieselben, denen Elbs<sup>1)</sup> sowie Kaiser<sup>2)</sup> begegneten, als sie erfolglos bemüht waren, die Phenylbenzoyl-*o*-benzoesäure zu Phenylanthrachinon zu kondensieren. Man wird daher an Stelle von Schwefelsäure entweder Aluminiumchlorid benutzen und damit ohne Lösungsmittel zusammenbacken, oder, falls dies versagen sollte, denselben Umweg über die Reduktionsprodukte einschlagen, den Scholl und Neovius<sup>3)</sup> u. a. zur Kondensation der Diphenyl-monophthaloylsäure (Phenylbenzoyl-benzoesäure) benutzten.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 41, 145 [1890].

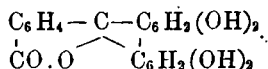
<sup>2)</sup> A. 257, 95 [1890].

<sup>3)</sup> Vorangehende Mitteilung.

Ersetzt man die Schwefelsäure bei den genannten Kondensationsversuchen durch Chlorzink, so gelangt man zwar, wie wir an der *p*-Ditoly-monophthaloylsäure (II) nachgewiesen, an der *o*-Ditolyldiphthaloylsäure (I) wahrscheinlich gemacht haben, zu alkaliunlöslichen Produkten von der Zusammensetzung und Molekulargröße der gesuchten Anthrachinonderivate. Diese sind aber, wie aus ihrem Verhalten hervorgeht, Lactone<sup>1)</sup> und somit Phthalidderivate. Da man nicht annehmen kann, daß die Kohlenstoffatome der Ketoncarbonyle bei der Phthalidbildung in denselben Benzolkern des Diphenyls eingreifen, mit dem sie schon in den Phthaloylsäuren verbunden sind, der Eingriff also wohl in die bevorzugten Stellen des benachbarten Kernes erfolgt, so muß man für das Lacton aus *p*-Ditoly-monophthaloylsäure (II) die Konstitution VIII, für das Lacton aus *o*-Ditolyldiphthaloylsäure (I), das wir allerdings nicht in reinem Zustande isolierten, vorläufig die Konstitution IX annehmen.



Diese Verbindungen entsprechen demnach in ihrer Struktur dem von Benedikt und Julius<sup>2)</sup> näher untersuchten Diresorcinnphthalein,

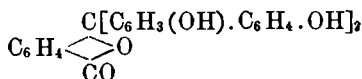


Die Neigung der Diphenylkörper zur Bildung solch eigentümlicher Phthalidderivate ist indessen in solchen Fällen, wo der Phthalsäurerest in *meta*-Stellung zur Diphenylbindung eingreift, nicht etwa allgemein. Schon Benedikt und Julius haben (l. c.) festgestellt, daß sich Diresorcinn mit Phthalsäureanhydrid auch im Verhältnis von 2 Mol.

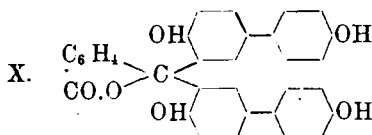
<sup>1)</sup> Die in diesen Berichten 43, 517 [1910] ausgesprochene Vermutung, daß die aus *p*-Ditoly-monophthaloylsäure entstehende Verbindung ein Phthaloyl-*p*-ditolyl (l. c. Formel II) sei, beruht somit auf einer fehlerhaften Beobachtung. Damit wird auch die dort gezogene Schlußfolgerung auf die Konstitution der Verbindung C (l. c. Formel I) hinfällig. Vielleicht ist auch diese Verbindung ein Lacton.

<sup>2)</sup> M. 5, 182 [1884].

des ersten mit 1 Mol. des zweiten kondensieren läßt, und wir haben die in derselben Richtung liegende Beobachtung gemacht, daß beim Verschmelzen von *p*-Dioxydiphenyl (Diphenol) mit Phthalsäureanhydrid und Chlorzink ein von den genannten Phthalidderivaten im Baue verschiedenes Phthalein von der sozusagen normalen Struktur



entsteht. Diese ist insofern immerhin bemerkenswert, als trotz anzunehmender *ortho*-Stellung zweier Hydroxyle zum Triphenylmethan-Kohlenstoff Neigung zur Bildung des Fluoranringes nicht vorhanden ist. Es ließe sich das durch die Annahme erklären, daß sich die beiden Diphenylreste infolge gegenseitiger Anziehung parallel zu einander einstellen, wie in der Formel



zum Ausdrucke gebracht, so daß die fraglichen Hydroxyle nicht in die zur Bildung des Fluoranringes erforderliche Lage gelangen.

Diese Verbindung gibt mit verdünnter Alkalilauge keine starkfarbigen Salze, eine Folge des Fehlens von Hydroxylen in *para*-Stellung zum Triphenylmethan-Kohlenstoff<sup>1)</sup>.

### 1. Versuche mit *p*-Ditolyl.

*p*-Ditolyl-monophthaloylsäure (4,4'-Dimethyl-1,1'-diphenyl-3-phthaloylsäure oder 5-*p*-Tolyl-2-methyl-benzophenon-2-carbonsäure) (Formel II).

10 g *p*-Ditolyl werden in 100 g Schwefelkohlenstoff mit 20 g Phthalsäureanhydrid und 25 g Aluminiumchlorid, beide fein zerrieben, 9 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, das Reaktionsprodukt — eine schwarze Masse — mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Dem Rückstande wird die nicht in Reaktion getretene Phthalsäure durch wiederholtes Auskochen mit viel Wasser entzogen, unverändertes Ditolyl durch Auflösen des Produktes in heißer Sodalösung entfernt und die Ditolyl-monophthaloylsäure aus dem Filtrate durch verdünnte Salzsäure gefällt. Ausbeute 15 g Rohprodukt. Durch einmaliges Umkrystallisieren erhält man die Säure

<sup>1)</sup> A. v. Baeyer, A. 354, 161, [1907]; vergl. auch das  $\gamma$ -Orcinphthalein von E. und H. Meyer, B. 29, 2638 [1896].

in farblosen prismatischen Krystallen vom Schmp. 177—179°. Für die Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0.1208 g Sbst.: 0.3526 g CO<sub>2</sub>, 0.0575 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.00, H 5.46.

Gef. » 79.61, » 5.34.

Sie ist in den meisten üblichen organischen Mitteln leicht löslich, unlöslich in Ligroin und wird durch letzteres aus Chloroformlösung krystallinisch gefällt. In verdünnter Natronlauge, Soda und Ammoniak geht sie leicht in Lösung, schwerer in verdünnter Kalilauge. Die Lösung in letzterer trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet nach längerem Stehen ein in Nadeln krystallisiertes Kaliumsalz aus.

Auf ähnlichem Wege erhielten wir das Natriumsalz in farblosen Krystallblättchen, außerordentlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Alkohol-Äther-Gemisch, und aus diesem Grunde für die Analyse schwer zu reinigen (ber. Na 6.53, gef. Na 7.32).

Die Säure wird mit konzentrierter Schwefelsäure bei 80° zu einem Anthrachinonderivate kondensiert, zugleich aber auch sulfiert.

*Kondensation der Säure mittels Chlorzinks zu p-Ditolylenphthalid*  
(Formel VIII).

3 g p-Ditoyl-phthaloylsäure werden mit 6 g geschmolzenem und fein gepulvertem Chlorzink innig gemischt und unter Ausschluß von Feuchtigkeit im Ölbad eine Stunde auf 140—150° erhitzt. Die dunkle Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, von anorganischen Bestandteilen durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, von unveränderter p-Ditoyl-phthaloylsäure durch Auskochen mit verdünnter Sodaauslösung befreit und das zurückbleibende graue Pulver (Ausbeute 2 g) zweimal aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält die Verbindung so in farblosen, sternförmig angeordneten, kleinen Nadeln vom Schmp. 225—226°.

0.1238 g Sbst.: 0.3825 g CO<sub>2</sub>, 0.0589 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 84.62, H 5.13.

Gef. » 84.26, » 5.33.

Molekulargewicht nach der Siedemethode in Benzol: 0.2126 g Sbst., 18.25 g Benzol, Erhöhung 0.092°.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. M 312. Gef. M. 338.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton und Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelbbrauner Farbe, die gegen 200—210° in schwarzviolett übergeht, wo vollkommene Sulfierung erfolgt.

Unlöslich in wäßriger Lauge, wird sie durch alkoholisches Kali leicht gelöst und daraus im Gegensatz zur rein alkoholischen Lösung

durch Wasser in der Kälte nicht, sondern erst bei längerem Kochen — infolge von Hydrolyse und Rückbildung der Lactonbindung — wieder gefällt.

## 2. Versuche mit *o*-Ditolyl.

*o*-Ditolyl-diphthaloylsäure (2,2'-Dimethyl-1,1'-diphenyl-5,5'-diphthaloylsäure (Formel I).

20 g *o*-Ditolyl der Siedeweite 245—255° werden in 120 g Schwefelkohlenstoff mit 40 g (ber. 32.5 g) Phthalsäureanhydrid und 72 g Aluminiumchlorid, beide fein gepulvert, 10 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt — ein schwarzes Harz — wird mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, bis dieser keine rote Farbe mehr annimmt, dann mit verdünnter Salzsäure zersetzt und unveränderte Phthalsäure mit Wasser ausgekocht. Zugleich wird durch mehrstündiges Dampfdurchbleiten unverändertes *o*-Ditolyl abgetrieben, das auf anderem Wege nur schwer zu entfernen ist, da es anscheinend mit dem Reaktionsprodukt eine Molekülverbindung gibt. Der Rückstand wird mit verdünnter Sodalösung ausgekocht, vom Ungelösten filtriert und aus dem Filtrate die Diphthaloylsäure durch Salzsäure gefällt.

Durch Umlösen aus siedendem Benzol, das eine Verunreinigung ungelöst läßt, erhält man die Säure als bräunliches, beim Erkalten erstarrendes Öl, das von anhaftendem Benzol durch längeres Erhitzen auf 120° befreit werden muß. Ausbeute 22 g.

Analysenrein, freilich mit großen Verlusten, konnten wir die Säure nur über das Anilinsalz erhalten, indem wir sie unter Zusatz von wenig Anilin mit einer großen Menge siedenden Wassers (1 1/2 l auf 1 g Säure) in Lösung brachten, die erkaltete Flüssigkeit klar filtrierten und mit verdünnter Salzsäure versetzten. Die *o*-Ditolyl-diphthaloylsäure fällt als weißer amorpher Niederschlag aus. Sie wurde gut mit kaltem Wasser ausgewaschen und für die Analyse bei 110° getrocknet.

0.1302 g Sbst.: 0.3598 g CO<sub>2</sub>, 0.0584 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 75.31, H 4.60.

Gef. » 75.37, » 5.03.

Die Säure löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol. In krystallinischer Form ist sie äußerst schwierig zu erhalten, z. B. aus erkaltendem Xylol. Ihr Schmelzpunkt liegt unscharf zwischen 95° und 100°.

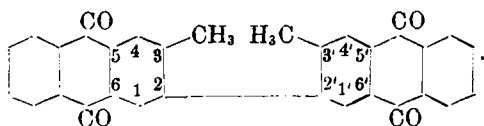
Durch konzentrierte Schwefelsäure wird sie rot gelöst und schon bei 50—53° zu einem Anthrachinonderivate kondensiert — allerdings nur einseitig, da das Produkt noch alkalilöslich ist —, zugleich aber auch langsam

in Wasser lösliche Sulfosäure verwandelt. Durch kurzes Erhitzen mit Schwefelsäure auf höhere Temperatur (z. B. 30 Minuten auf 130°) wird ebenfalls ein großer Teil sulfiert, nebenbei aber — freilich in sehr schlechter Ausbeute — ein Dimethyl-dianthrachinonyl erhalten:

$C_{30}H_{18}O_4$ . Ber. C 81.45, H 4.07.

Gef. » 80.35, » 4.36.

Es ist nicht identisch mit 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl<sup>1)</sup>, denn es gibt beim Verschmelzen mit alkoholischem Kali kein Pyranthron. Die Kondensation muß also in die *para*-Stellungen zur Diphenylbindung erfolgt sein unter Bildung von 3.3'-Dimethyl-2.2'-dianthrachinonyl.



In reiner Form ließ sich keines dieser Produkte gewinnen. Verwendung von Benzolsulfonsäure an Stelle von Schwefelsäure zur Kondensation führte nicht zu wesentlich besseren Resultaten. Dagegen dürfte, wie wir in einigen nachträglichen Reagensglasversuchen festgestellt haben, mehrstündiges Backen der Säure mit Aluminiumchlorid auf 105–110° zum gewünschten Ziele führen. Es entsteht hierbei ein soda- und alkaliunlösliches, hellbraunes küpendes Produkt, also offenbar das gesuchte 3.3'-Dimethyl-2.2'-dianthrachinonyl in befriedigender Ausbeute. Durch Verschmelzen der *o*-Ditolyl-diphthaloylsäure mit Chlorzink bei 210–220° erhält man ein alkaliunlösliches Produkt, das im Gegensatz zu dem ebengenannten mit alkalischem Hydrosulfit keine Küpe gibt, also keine Anthrachinongruppe enthalten kann. Es ist ein Phthalidderivat, und zwar wahrscheinlich die dem Kondensationsprodukt aus *p*-Ditolyl-phthaloylsäure (Formel VIII) entsprechende Verbindung der Formel IX.

### 3. Versuche mit *p*-Dioxy- und *p*-Dimethoxy-diphenyl

*p*-Dioxy- und *p*-Dimethoxy-diphenyl werden von Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid verhältnismäßig schwer angegriffen. Ersteres tritt bei Verwendung von Lösungsmitteln innerhalb der üblichen Temperaturgrenzen überhaupt nicht in Reaktion, letzteres bleibt in Schwefelkohlenstoff und in Ligroin vom Sdp. 60–80° gleichfalls unangegriffen, in Nitrobenzollösung tritt es aber — wahrscheinlich wegen der lösenden Wirkung von Nitrobenzol auf Aluminiumchlorid-doppelverbindungen — in Reaktion und gibt bei 70–85°, unter Verseifung der Methoxygruppen, Dioxy-diphenyl-phthaloylsäure.

Beim Backen mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid zeigen *p*-Dioxy- und *p*-Dimethoxy-diphenyl im wesentlichen dasselbe Verhalten, weshalb wir uns hier im wesentlichen auf die Wiedergabe der Versuche mit Dioxy-diphenyl beschränken können.

<sup>1)</sup> B. 43, 346 [1910].



Durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure lassen sich Diphenol und Phthalsäureanhydrid leicht zu Anthrachinonderivaten kondensieren. Es ist uns aber nicht gelungen, hierbei reine Produkte zu isolieren.

*4.4'-Dioxy-1.1'-diphenyl-3-phthaloylsäure* (Formel III) und *2.3-Phthaloyl-4.4'-dioxy-1.1'-diphenyl-3'-phthaloylsäure* (Formel IV).

2 g gefälltes *p*-Dioxy-diphenyl werden mit 6.5 g Phthalsäureanhydrid und 24 g Aluminiumchlorid fein zerrieben und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit allmählich innerhalb 45 Minuten auf 130°, dann 6 Stunden auf 130—135° erhitzt. Bei 80° tritt schon lebhaftere Chlorwasserstoff-Entwicklung ein. Die Schmelze wird mit Wasser und Salzsäure zersetzt und nach und nach mit 6 l Wasser ausgekocht. Der Rückstand wird mit heißer verdünnter Natronlauge ausgezogen, von etwas Ungelöstem abfiltriert und das dunkelviolette Filtrat heiß — bevor sich das Natriumsalz abzuscheiden beginnt — mit Salzsäure angesäuert. Es fällt ein hellbrauner amorpher Körper in einer Ausbeute von etwa 2 g aus.

Das Rohprodukt wird in 650 ccm verdünntem Ammoniak heiß gelöst und die heiß filtrierte Lösung mit wenigen Tropfen einer gesättigten Chlorcalciumlösung versetzt. Hierbei fällt die Phthaloyldioxy-diphenyl-phthaloylsäure (IV) in Form eines unlöslichen violetten Calciumsalzes aus, während das Calciumsalz der Dioxy-diphenyl-phthaloylsäure (III) in Lösung bleibt. Es wird filtriert, das Filtrat mit Chlorcalcium in großem Überschuß versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Es hat sich dann noch etwas von dem unlöslichen Calciumsalz abgeschieden. Aus dem neuen Filtrate fällt nun die *Dioxy-diphenyl-phthaloylsäure* beim Übersättigen mit Salzsäure als schwach hellgelber Körper vom unscharfen Schmp. 75—80°, der mit alkalischem Hydro-sulfit keine Küpe gibt. Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0.1113 g Sbst.: 0.2921 g CO<sub>2</sub>, 0.0450 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 71.86, H 4.19.

Gef. » 71.61, » 4.53.

Dieselbe Dioxy-diphenyl-phthaloylsäure erhält man in besserer Ausbeute aus *p*-Dimethoxydiphenyl, indem man dieses mit 2 Tln. Phthalsäureanhydrid und 1 Tl. Aluminiumchlorid in 15 Tln. Nitrobenzol 6 Stunden auf 70—80° erhitzt. Die braune Lösung wird mit Wasser und Salzsäure zersetzt, das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben.

Dem zurückbleibenden, beim Erkalten erstarrenden, braunen Harze wird die Dioxy-diphenyl-phthaloylsäure durch siedende Sodalösung entzogen und aus dem Filtrate durch Salzsäure gefällt.

Das unlösliche Calciumsalz der *Phthaloyl-dioxy-diphenyl-phthaloylsäure* (IV) wird mit Wasser ausgewaschen, die Säure durch konzen-

trierte Salzsäure in Freiheit gesetzt (Ausbeute 1.6 g) und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Rotbraunes Krystallpulver vom Schmp. 237—240°. Für die Analyse wurde bei 175° getrocknet.

0.1072 g Sbst.: 0.2858 g CO<sub>2</sub>, 0.0364 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 72.41, H 3.45.

Gef. » 72.68, » 3.80.

Die Säure löst sich in Alkalien und Ammoniak violett, in alka-  
lischem Hydrosulfit leuchtend rot. Ihr Natriumsalz erhält man leicht  
in schönen, kleinen, rotbraunen Krystallen.

#### 4.4'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonyl (Formel V).

Entsteht, wenn man 4 g Diphenol (oder Dianisol, dessen Methoxygruppen in der Reaktion verseift werden) mit 13 g Phthalsäureanhydrid und 24 g Aluminiumchlorid allmählich im Verlaufe von  $\frac{5}{4}$  Stunden auf 130° erhitzt, die Temperatur 3 Stunden in dieser Höhe hält und dann 1 Stunde auf 150° steigert. Das Rohprodukt wird in der üblichen Weise aufgearbeitet, der Rückstand zur Entfernung unveränderter Ausgangsmaterialien mit viel Wasser, dann zur Entfernung von Phthaloylsäuren mit verdünnter Sodalösung ausgekocht, bis diese nur noch schwach violett gefärbt wird, und das Ungelöste (4.5 g) aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert.

Die Krystalle wurden mit Alkohol und Äther gut ausgewaschen und für die Analyse bei 110° getrocknet.

0.1128 g Sbst.: 0.3099 g CO<sub>2</sub>, 0.0338 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 75.34, H 3.13.

Gef. » 74.96, » 3.35.

4.4'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonyl ist in den gebräuchlichen tief-siedenden Mitteln so gut wie unlöslich, ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, Anilin, Cumol und krystallisiert daraus in flimmernden, braunen Kryställchen, die unter dem Mikroskop die Form schmaler, prismatischer, an den Enden durch Pyramidenflächen scharf abgeschnittener Blättchen zeigen. Bei 325° beginnt es, sich dunkel zu färben und sublimiert bei 360° unzersetzt. Unlöslich in Ammoniak und Natriumcarbonat, löst es sich ziemlich schwer mit violetter Farbe in verdünnter Natronlauge und krystallisiert daraus sofort in winzigen, violetten Sternen des Natriumsalzes.

#### 4.4'-Dioxy-meso-benzdianthron (Formel VI).

Wird eine Lösung von 1 g 4.4'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonyl in 24 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit 0.6 g Kupferpulver versetzt und an der Turbine auf 55—60° (Badtemperatur) erhitzt, so schlägt die orangefarbene Farbe der Lösung alsbald in ein sattes Violett um, und

es bildet sich 4.4'-Dioxy-*meso*-benzdianthron. Nach 20 Minuten läßt man rasch erkalten, filtriert sofort durch Asbest und gießt das Filtrat in Eiswasser. Der Farbstoff fällt als dunkelroter Körper aus, der beim Trocknen olivgrün wird. Durch Umkrystallisieren aus Cumol, Nitrobenzol oder Anilin erhält man ihn in schönen, rotbraunen, metallisch grünlänzenden Kryställchen von oktaedrischer Form. Für die Analyse wurde bei 150° getrocknet.

0.1026 g Sbst.: 0.3042 g CO<sub>2</sub>, 0.0833 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 81.15, H 3.38.

Gef. » 80.87, » 3.64.

Dioxy-*meso*-benzdianthron löst sich ziemlich schwer in Cumol, Nitrobenzol und Anilin, fast gar nicht in Alkohol und Eisessig. Die Lösungen sind rot gefärbt und zeigen eine schwache braune Fluorescenz. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist im auffallenden Lichte violett, im durchfallenden Lichte kirschrot. In Natronlauge löst sich der Farbstoff sehr schwer mit rötlicher Farbe. Mit alkalischem Hydrosulfit gibt er beim Erwärmen eine grüne Küpe. Sollte ihm von seiner Darstellung her noch unverändertes Dioxydianthrachinonyl beigemischt sein, so erkennt man das leicht daran, daß beim Küpen zunächst die rote Küpenfarbe des Dioxydianthrachinonyls erscheint. Aus der grünen Küpe geht der Farbstoff in der Hitze verhältnismäßig schwer auf die Faser, bedeutend leichter bei niedriger Temperatur, und man erhält in diesem Falle an der Luft, insbesondere bei einer Nachbehandlung mit Hypochlorit, Anfärbungen von leuchtend orangerotem Tone.

Das *Dibenzoylderivat* des Dioxy-*meso*-benzdianthrons entsteht bei 1½-stündigem Erhitzen einer Lösung von 0.3 g Dioxy-*meso*-benzdianthron und 1 g Benzoylchlorid in 10 g Nitrobenzol nahe zum Sieden. Das Reaktionsprodukt wird durch Alkohol in gelben Flocken gefällt. Es ist viel leichter löslich als Dioxy-*meso*-benzdianthron, spielend leicht in heißem Benzol, und kommt aus einem Chloroform-Alkohol-Gemisch in orangegelben Kryställchen heraus. Es schmilzt unter Zersetzung zwischen 185° und 195°. Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0.1156 g Sbst.: 0.3423 g CO<sub>2</sub>, 0.0403 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>42</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 81.03, H 3.54.

Gef. » 80.76, » 3.90.

Mit alkalischem Hydrosulfit wird die Verbindung nur schwierig und unter gleichzeitiger Verseifung der Estergruppen verküpt.

*Phthalein aus Diphenol, Phthalsäureanhydrid und Chlorzink* (Formel X).

5 g Diphenol wurden mit 9 g Phthalsäureanhydrid in einem Salbentopf im Ölbad erhitzt, bei 185° 5 g wasserfreies, gepulvertes

Chlorzink in die Schmelze eingetragen, die Badtemperatur nun allmählich auf 205° gesteigert und 7 Stunden auf dieser Höhe gehalten. Die Farbe geht über carmoisinrot in rotbraun über. Die erkaltete Schmelze wurde zerkleinert und zur Entfernung unverbrauchter Ausgangsmaterialien mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, der Rückstand in kaltem Aceton gelöst, die Lösung filtriert und zur Trockne eingedampft. Aus der Lösung dieses Rückstandes in siedendem Alkohol scheidet sich beim Erkalten das Phthalein in hellbraunen Flocken aus, die für die Analyse bei 110° getrocknet wurden.

0.1063 g Sbst.: 0.2996 g CO<sub>2</sub>, 0.0445 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 76.50, H 4.38.

Gef. » 76.87, » 4.69.

Die Substanz sintert stark oberhalb 260° und schmilzt unscharf etwa bei 300—310°. Sie löst sich in heißer, verdünnter Natronlauge mit schwach rotbrauner Farbe ohne Fluorescenz. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotbraun und wird beim Erwärmen grün unter Bildung eines verküpbaren, also den Anthrachinonkomplex enthaltenden Produktes.

#### 4. Versuche mit Diresorcín.

##### 2.4.2'.4'-Tetraoxy-1.1'-dianthrachinonyl (Formel VII).

10 g Diresorcín wurden mit 28 g Phthalsäureanhydrid und 50 g Aluminiumchlorid innig gemischt und im Ölbad derart erhitzt, daß die Temperatur des Bades etwa im Verlaufe von 5 Stunden bis 160° gebracht und dann noch 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten wurde.

Die schwarze Reaktionsmasse wird mit Wasser zersetzt und die unverbrauchte Phthalsäure mit Wasser ausgekocht. Hierbei muß auch das etwa gebildete Diresorcínphthalein<sup>1)</sup> in Lösung gehen. Der ungelöste Rückstand wird dann mit sehr verdünnter Sodalösung ausgekocht, bis das Filtrat nur noch schwach rot gefärbt ist.

Der ungelöste Teil wird auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure gewaschen; es bleibt ein dunkelolivgrüner Körper zurück. Ausbeute 0.7—0.9 g. Aus Nitrobenzol krystallisieren hellgrüne, glänzende Nadelchen, die bei 320° noch nicht geschmolzen sind. Beim Verbrennen verkohlt die Substanz im Schiffchen, ohne vorher zu schmelzen.

0.1496 g Sbst.: 0.3823 g CO<sub>2</sub>, 0.0351 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 70.29, H 2.93.

Gef. » 69.70, » 2.63.

<sup>1)</sup> Benedikt und Julius, M. 5, 182 [1884].

Das 2.4.2'.4'-Tetraoxy-1.1'-dianthrachinonyl gibt mit Natronlauge ein sehr schwer lösliches, violettes Natriumsalz.

Mit Hydrosulfit tritt zunächst eine grüne Färbung auf, die beim Erwärmen in ein intensives Rotbraun umschlägt. Vielleicht rührt dieser Farbenwechsel daher, daß zunächst der eine und dann erst der andere Anthrachinonkern reduziert wird. Die Küpe zieht rot auf Baumwolle, an der Luft wird die Färbung braun, durch Alkalien violett, durch Säuren grün.

Helianthron-Bildung: In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Tetraoxy-dianthrachinonyl mit brauner Farbe. Nach Zusatz von Kupferpulver und Erwärmen auf etwa 100—110° entsteht ein neuer Farbstoff, wahrscheinlich 2.4.2'.4'-Tetraoxy-*meso*-benzdianthron, der aus grüner Küpe dunkelgrün anfärbt. Durch Säuren wird die Anfärbung blau.

Graz, im April 1911.

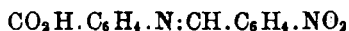
#### 147. Br. Pawlewski: Farbe und Konstitution.

(Eingegangen am 20. April 1911.)

Eine flüchtige Durchsicht des schönen Buches von Prof. H. Ley<sup>1)</sup> nötigt mich zu folgender Mitteilung.

Über den Einfluß gegenseitiger Stellung von chromophoren und auxochromen Gruppen auf die Farbe der Verbindungen machte ich schon vor einigen Jahren<sup>2)</sup> folgende, unten angeführte Beobachtungen.

Bezeichnet man die drei isomeren Amido-benzoesäuren mit großen Buchstaben *O*, *M*, *P* und die drei isomeren Nitro-benzaldehyde mit entsprechenden kleinen Buchstaben *o*, *m*, *p*, so kann man, der Theorie gemäß, durch Schiffsche Kondensation neun Isomere der gemeinsamen Formel



erhalten. In allen diesen Isomeren findet sich zwischen zwei benachbarten Benzolringen eine feste chromophore Gruppe  $\text{N} : \text{CH}$ .; dagegen können die auxochrome Carboxylgruppe  $\text{CO}_2\text{H}$  und die zweite chromophore Gruppe  $\text{NO}_2$  ihre Stellung im Molekül verändern. Die unmittelbare Beobachtung zeigt, daß hier einige Isomeren deutlich gefärbt, andere dagegen ganz farblos sind, was natürlich durch ent-

<sup>1)</sup> Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig (Hirzel), 1911.

<sup>2)</sup> Chemik Polski 1906, 80, Nr. 5, Januar-Heft.