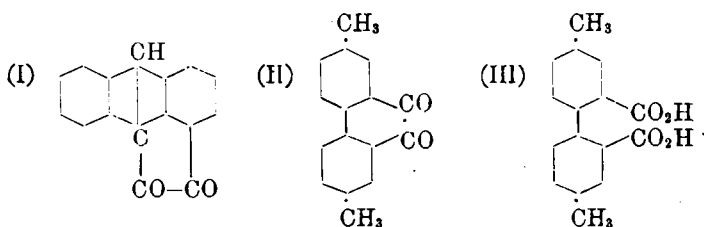


190. C. Liebermann: Zur Synthese von Orthoquinonen.

(Vorgetr. in der Sitzung am 22. Mai vom Verf.; eingeg. am 30. Mai 1911.)

Vor kurzem habe ich¹⁾, gemeinsam mit Zsuffa, gezeigt, daß man mittels Oxalylchlorid den Rest $-\text{CO}-\text{CO}-$ in das Anthracen einführen und so zu einem neuen *o*-Chinon desselben, dem Aceanthrenchinon (I) gelangen kann. Dagegen wollte es nicht gelingen, in gleicher Weise vom Diphenyl zum Phenanthrenchinon überzugehen, vielmehr bildete sich aus Diphenyl, Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid lediglich Diphenyl-*p*-carbonsäure. In der Annahme, daß die gewünschte Reaktion vielleicht deshalb ausbleibt, weil bei freier *para*-Stellung des Diphenyls die Wirkung des Oxalylchlorids sich eben dorthin richtet, hielt ich es für angezeigt, Di-*p*-ditolyl der Einwirkung des Oxalylchlorids zu unterwerfen. Hierbei trat die beabsichtigte Wirkung sofort ein, und es entstand das bisher noch unbekannte *p,p*-Dimethyl-phenanthrenchinon (II) neben *p,p*-Dimethyl-diphensäure (III):



Die Darstellung geschieht in der für Aceanthrenchinon angegebenen Weise, unter Verwendung statt Anthracens von *p,p*-Ditolyl, welch letzteres man sehr leicht und rein aus *p*-Jodtoluol und Kupferpulver nach Ullmann erhält. Auch die Trennung des Chinons von der stets gleichzeitig gebildeten Säure geschieht in der früher (l. c.) angegebenen Weise. Zur Erzielung einer guten Ausbeute an Chinon führt man die Reaktion mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid anfangs unter Eiskühlung aus, läßt 2—3 Stunden bei dieser Temperatur und dann 24—48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur ausreagieren. An Rohausbeute wurden so 45—50 % vom Gewicht des Ditolyls an Chinon neben 75—80 % an Säure gewonnen. Bricht man die Reaktion früher ab oder versucht man, sie durch Erwärmen im Wasserbade zu beschleunigen, so sinkt die Chinon-Ausbeute leicht auf 25—30 % herab bei 60—72 % Säure-Ausbeute. Das Chinon ist nach 1—2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol völlig rein. Die Säure

¹⁾ B. 44, 204 und 856 [1911].

muß aus ihrer alkalischen Lösung in der Hitze gefällt werden, damit sie sich nicht schleimig abscheidet. Sie wird dann durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser in ihr lösliches Calciumsalz übergeführt und endlich aus Eisessig umkrystallisiert. Die entstehende Säure ist einheitlich.

p,p-Dimethyl-phenanthrenchinon (Formel II) ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unschwer löslich; es krystallisiert in glänzenden, orangeroten Blättchen oder röteren undeutlichen Formen und schmilzt bei 224°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe.

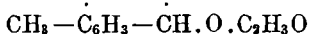
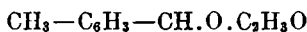
0.1749 g Subst.: 0.5222 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.37, H 5.07.

Gef. » 81.42, » 5.14.

Das durch Reduktion entstehende Hydrochinon ist sehr oxydabel. Bei der acetylierenden Reduktion durch kurzes Aufkochen mit Essigsäureanhydrid, entwässertem Natriumacetat und Zinkstaub gibt das Chinon aber sofort ein schön krystallisierendes

Dimethyl-diacetyl-phenanthrenhydrochinon,



Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es schöne, glänzende, farblose Blätter vom Schmp. 202°. In konzentrierter Schwefelsäure grün löslich.

0.1707 g Subst.: 0.4654 g CO₂, 0.0912 g H₂O. — 0.1778 g Subst.: 0.4845 g CO₂, 0.0973 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₄. Ber. C 74.07, H 6.17.

Gef. » 74.36, 74.31, » 5.93, 6.08.

p,p-Dimethyl-diphensäure (Formel III).

In organischen Lösungsmitteln unschwer löslich. Der Schmelzpunkt lag bei 324°.

0.1694 g Subst.: 0.4408 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.1751 g Subst.: 0.4560 g CO₂, 0.0845 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.11, H 5.18.

Gef. » 70.97, 71.02, » 5.11, 5.36.

Mit alkoholischem Kali titriert, erwies sich die Säure als zweibasisch.

0.1256 g Säure verbrauchten 9.07 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — 0.1719 g Säure verbrauchten 12.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

C₁₆H₁₄O₄ · 2KOH. Ber. 9.25 bzw. 12.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Das Calciumsalz, $C_{16}H_{12}O_4Ca$, krystallisiert beim Eindampfen der wäßrigen Lösung in wasserklaren Säulchen, die nach 24-stündigem Liegen schon etwas Verwitterung zeigten. Der Rest des Wassers geht aber sehr schwer fort. Bei $160-170^\circ$ verlieren sie ihr Krystallwasser nur etwa zur Hälfte; bei 200° betrug der Gewichtsverlust nach 4—5 Stunden 9.82% Wasser, das Salz war aber noch nicht ganz wasserfrei, wie folgende Analysen zeigten. Berechnet für 2 Mol. H_2O 10.46% H_2O . Bei 200° getrocknetes Salz gab:

0.1839 g Sbst.: 0.0798 g $CaSO_4$. — 0.1727 g Sbst.: 0.3878 g CO_2 , 0.0717 g H_2O .

$C_{16}H_{12}O_4Ca$. Ber. Ca 12.98, C 62.33, H 3.90.

Gef. » 12.76, » 61.24, » 4.61.

Ursprünglich enthält das Calciumsalz wohl mehr wahrscheinlich 3 Mol. Wasser.

Bei 1-stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid gab die Säure kein Anhydrid, sondern blieb unverändert. Im Sublimationstiegel erhitzt, gibt sie aber ein schönes Sublimat weißer Nadeln, die bei 198° schmelzen und Anhydrid enthalten, gleichzeitig aber auch durch Kohlendioxyd-Abspaltung gebildete Monocarbonsäure.

191. Ludwig Kalb: Über Dehydroindigo.

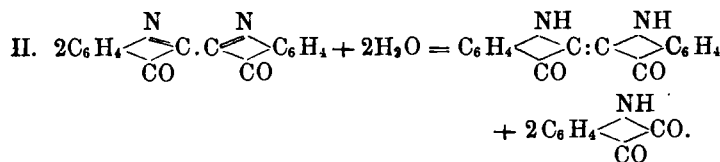
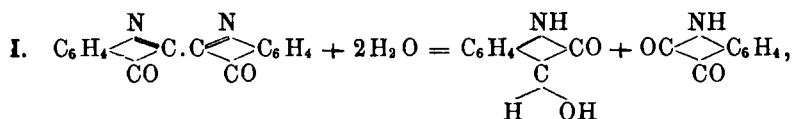
III. 1) Zersetzung durch Säuren und Alkalien.

[Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 17. Mai 1911).

Säurespaltung.

Bei der Einwirkung wäßriger Mineralsäuren zerfällt Dehydroindigo zum weitaus größten Teil in je 1 Mol. Dioxindol und Isatin (I). Neben dieser Reaktion tritt eine andere, von ihr sicher abhängige auf, nach welcher 2 Mol. des Körpers 1 Mol. Indigo und 2 Mol. Isatin liefern (II).



1) I. und II. Mitteilung B. 42, 3642, 3653 [1909].