

$C_7H_{13}O_2N$. Ber. C 44.89, H 7.05, N 22.45.
Gef. » 44.63, » 7.62, » 22.25.

Das Diamid löst sich mit alkalischer Reaktion in 5 Tln. kochendem und etwa 20 Tln. kaltem Wasser und krystallisiert daraus als glitzerndes Krystallpulver. In Alkohol ist es auch bei Siedehitze sehr schwer löslich. Schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 245°.

88. Gustav Heller: Über die Friedel-Craftssche Reaktion. II.

[Mitteilung aus dem Laborat. für angew. Chem. von E. Beckmann, Leipzig.]
(Eingegangen am 22. Februar 1912.)

Wie in der ersten Abhandlung¹⁾ mitgeteilt worden ist, ist es nicht nur gelungen, Phthalsäureanhydrid mit Benzol und seinen Homologen mittels Aluminiumchlorid in quantitativer Weise zu Ketonensäuren zu kondensieren, sondern durch einen Kunstgriff, welcher darin besteht, daß man Benzol als Verdünnungsmittel wählt, ist es auch möglich geworden, Naphthalin und kompliziertere Kohlenwasserstoffe in die Reaktion einzuführen. Als wahrscheinliche Erklärung hierfür ist anzusehen, daß sich zunächst ein Additionsprodukt aus Phthalsäureanhydrid, Aluminiumchlorid und Benzol bildet, und daß aus diesem Zwischenkörper das Benzol durch Naphthalin verdrängt wird, worauf dann unter Salzsäureabspaltung das komplexe Produkt entsteht, welches mit Wasser in das Aluminiumsalz der Naphthoyl-benzoessäure übergeht.

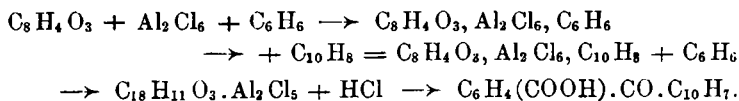
Meine Ausführung bezüglich dieses Punktes scheint nicht ganz deutlich gewesen zu sein, denn sie ist von O. Halla²⁾ mißverstanden worden. Er beobachtete, daß bei der Kondensation von toluolhaltigem Benzol sich neben Benzoyl-benzoessäure Toluyl-benzoessäure bildete und glaubte, dies in ähnlicher Weise wie beim Naphthalin erklären zu können. Um diese Ansicht zu prüfen, kondensierte er reines Benzol mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid und ließ auf das entstandene komplexe Produkt Toluol einwirken. Hier liegt das Mißverständnis. Das primäre Additionsprodukt und nicht die daraus entstehende Substanz ist es, für welches ich die Austauschbarkeit des Kohlenwasserstoffs für nicht unwahrscheinlich halte. (Übrigens liegt für das Toluol die Sache noch etwas anders, da ich Seite 3632 der ersten Abhandlung gezeigt habe, daß Benzol sich bei

¹⁾ B. 41, 3627 [1908].

²⁾ M. 32, 637 [1910].

gewöhnlicher Temperatur zu 90.8 % mit Phthalsäureanhydrid verbindet, Toluol dagegen zu 97 %, was für letzteres eine größere Affinität anzeigt.)

Ich hatte diese Auffassung schon vor dem Erscheinen der Hallaschen Notiz durch folgenden Versuch¹⁾ geprüft. Es wurden 25 g Phthalsäureanhydrid in der beschriebenen Weise mit 50 g Aluminiumchlorid und 88 g Benzol kondensiert, bis die Salzsäureentwicklung beendet war, dann erkalten gelassen, 25 g Naphthalin zugegeben und von neuem im Ölbade auf 75° erwärmt. Das Eintreten einer Reaktion und Salzsäureentbindung konnte nicht beobachtet werden, und bei der Aufarbeitung ergab sich lediglich Benzoyl-benzoesäure. Schematisch stellt sich demnach die Bildung der Naphthoyl-benzoesäure folgendermaßen dar:



Es war sodann die Frage zu prüfen, ob das von Gustavson²⁾ beschriebene Additionsprodukt von Benzol und Aluminiumchlorid eine Rolle bei der Synthese spielt, ob sich dieses zunächst bildet und dann erst die Einwirkung des Phthalsäureanhydrids stattfindet, und ob die Reaktion bei Anwendung von zuerst entstandenem Additionsprodukt vielleicht sich mit geringeren Mengen Aluminiumchlorid durchführen ließe.

Was den ersten Punkt betrifft, so müßte offenbar die Synthese durch das Gustavsonsche Produkt hindurchgehen, da bei der Reaktion das Aluminiumchlorid ja allmählich in Lösung geht, Salzsäure frei wird und Wärme zugeführt wird, also alle Bedingungen für die Entstehung der Substanz gegeben sind. Aber es ist uns nicht gelungen, das Präparat überhaupt in glatter Weise darzustellen. Friedel und Crafts³⁾ weisen schon darauf hin, daß sie die Verbindung einmal erhalten haben, das andere Mal nicht, und daß sie anscheinend nur dann entsteht, wenn etwas Feuchtigkeit zugegen ist, also eine wenigstens partielle Zersetzung des Aluminiumchlorids eingetreten ist. Sie finden infolgedessen auch keine für ein einfaches Additionsprodukt stimmenden Analysenzahlen. Mit dem jetzigen reinen Handelspräparat ist der Gustavsonsche Körper nicht unmittelbar reproduzierbar, und da sich sein Einfluß auf die Reaktion, wie oben dargestellt, von selbst einschaltet, so haben wir weitere Versuche zu seiner Isolierung unterlassen.

¹⁾ Mit Hans Ruhtenberg.

²⁾ B. 11, 2151 [1878].

³⁾ A. ch. [6] 14, 468.

Ferner wurde untersucht, ob das komplexe Zwischenprodukt der Benzoylbenzoesäure selbst noch kondensierende oder katalytische Wirkungen auszuüben vermöge; wir kamen hier bei Anwendung von Benzoylchlorid zu einem bemerkenswerten Resultat.

25 g Phthalsäureanhydrid wurden mit 50 g Aluminiumchlorid und 108 g Benzol zur Reaktion gebracht und nach beendigter Umsetzung zur erkalteten Masse 24 g (1 Mol.) Benzoylchlorid zugegeben. Es wurde jetzt langsam erwärmt; bei 60—75° erfolgte lebhaftige Salzsäureentwicklung, und es bildete sich eine homogene, dunkle Flüssigkeit. Nach völligem Aufhören der Blasenbildung wurde die Masse verschlossen stehen gelassen; sie schied hierbei innerhalb 12 Stunden 58.5 g harter Krystalle ab. Diese wurden rasch abgesogen, mit Benzol nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Substanz erwies sich als Doppelverbindung von Diphenyl-phthalid mit Aluminiumchlorid.

Die Reindarstellung der Verbindung bietet einige Schwierigkeit, da sie sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit ist. Man verfährt am besten so, daß man Mengen von 1—2 g im Reagensglase mit wenig Benzol übergießt, zerdrückt, schwach erwärmt und nun das Lösungsmittel, welches hauptsächlich Verunreinigungen aufgenommen hat, abgießt und mit neuen Mengen Benzol kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die filtrierte Flüssigkeit wird sofort gekühlt und durch Röhren zur Krystallisation angeregt, worauf sich die Substanz als farbloses Pulver, beim ruhigen Stehen auch in gut ausgebildeten Krystallen, abscheidet. Man saugt dann wieder rasch ab und trocknet im Vakuum. Eine stetige Entwicklung von Salzsäure ist dabei ohne komplizierte Apparatur nicht ganz zu vermeiden, und es wurden dementsprechend nur angenäherte Analysenresultate erhalten.

0.1545 g Sbst.: 0.1382 g AgCl (nach Pringsheim). — 0.2417 g Sbst.: 0.0265 g Al_2O_3 (nach Abrauchen mit H_2SO_4).

$C_{20}H_{18}O_2, AlCl_3$. Ber. Cl 25.12, Al 6.45.
Gef. » 22.12, » 5.81.

Nach einer Woche war trotz Stehens im Exsiccator der Chlorgehalt auf 18.58 % gesunken. Die frisch dargestellte Substanz ist in kaltem Chloroform leicht löslich und wird von wasserhaltigen Lösungsmitteln sofort unter Abscheidung von Tonerde und Diphenylphthalid zersetzt. Die Verbindung verändert bis 300° ihre Form nicht und zeigt nur geringe Sinterungserscheinung.

Die Erklärung der Hauptreaktion ist so, daß das komplexe Produkt keine Wirkung mehr auszuüben vermag, vielmehr seinerseits von Benzoylchlorid zur Angliederung eines weiteren Moleküls Benzol unter Bildung von Diphenylphthalid veranlaßt wird.

Zur Isolierung der Nebenprodukte, deren Bildung zum Teil vielleicht geringen Mengen nicht verbrauchten Aluminiumchlorids zu-

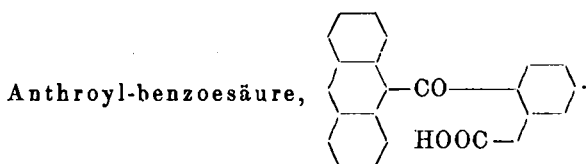
zuschreiben ist, wurde in folgender Weise verfahren. Das Filtrat von dem krystallisierten Diphenylphthalid-Aluminiumchlorid wurde mit Wasser versetzt und mit Dampf das Benzol abdestilliert; dann wurde der Kolbeninhalt filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Beim Stehen schied sich 0.9 g Benzoesäure ab. Das auf dem Filter Befindliche wurde in den Kolben zurückgegeben und mit Wasser und Soda mehrere Stunden erhitzt, bis alles eine homogene Masse war. Durch Absaugen wurde die Tonerde abgetrennt und aus ihr und dem Filtrat durch Äther ein Öl ausgezogen, welches beim Fraktionieren Benzophenon gab (4 g), sowie über 300° siedende Substanzen (ca. 3 g). Der Rückstand im Kolben (ca. 1 g) wurde mit Ligroin ausgekocht und beim Erkalten Krystalle vom Schmp. 120—123° erhalten. Das wäßrige Filtrat schied beim Ansäuern Benzoyl-benzoesäure ab (3.3 g). Es war nicht ohne weiteres möglich, den Verbleib des ganzen Benzoylchlorids festzustellen. Jedenfalls schien es zum Teil noch unverändert gewesen zu sein, wie die erhaltene Benzoesäure bewies.

Im Gegensatz zu diesem Versuche übt das komplexe Zwischenprodukt der Benzoylbenzoesäure keine besondere Wirkung auf Halogenalkyle aus und wird auch selbst davon nicht beeinflußt, wie folgender Versuch zeigt.

Zu dem, wie vorhin, aus 25 g Phthalsäureanhydrid hergestellten Zwischenprodukt der Benzoylbenzoesäure wurden in der Kälte 18 g Bromäthyl zugegeben und langsam erwärmt; eine Reaktion konnte nicht beobachtet werden. Bei der späteren Aufarbeitung wurden neben Spuren Phthalsäure 99 % der Theorie an reiner Benzoyl-benzoesäure erhalten, sowie etwa 6 g einer oberhalb 80° siedenden Fraktion, welche anscheinend ein Gemisch von Äthyl-benzol und höher siedenden Substanzen war.

Ferner wurde geprüft, welche Reaktion die bevorzugtere sei, wenn gleiche Moleküle Phthalsäureanhydrid und Benzoylchlorid auf Aluminiumchlorid und Benzol zur Einwirkung gelangten. Es zeigte sich, daß in diesem Falle 75.9 % der theoretischen Menge an Benzoyl-benzoesäure entstanden waren, also auch das Aluminiumchlorid in gleichem Prozentsatz für diese Reaktion in Anspruch genommen worden war.

25 g Phthalsäureanhydrid (1 Mol.) wurden mit 50 g Aluminiumchlorid (1 Mol.) und 108 g Benzol zusammengebracht, darauf 24 g Benzoylchlorid (1 Mol.) zugegeben. Es trat sofort lebhafte Gasentwicklung ein, welche durch Kühlen mit Wasser gemäßigt wurde; das Chlorid geht unter leichter Bräunung der Flüssigkeit allmählich in Lösung. Unter langsamem Anwärmen bis 75° wird die Reaktion bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung weiter geleitet. Bei der Aufarbeitung wurden 29 g Benzoyl-benzoesäure = 75.9 % erhalten. Benzophenon wurde nicht quantitativ isoliert. Erhalten 10.1 g.



(Mit Erich Grünthal.)

In folgender Weise gelang es, die früher¹⁾ amorph erhaltene Säure krystallisiert zu gewinnen: 25 g Phthalsäureanhydrid, 45 g Anthracen vom Schmp. 213°, 120 g Benzol und 50 g Aluminiumchlorid wurden in gewohnter Weise unter allmählichem Anwärmen in Reaktion gebracht, wobei die Masse sich tief violett färbte. 1 g der isolierten Säure wurde mit 2 g Wasser und 1 g 50-prozentiger Kalilauge gelöst, worauf sich nach mehrwöchentlichem Stehen kleine Krystalle abschieden. Der Versuch wurde nun mit größeren Mengen wiederholt und die Säure warm gelöst. Beim Abkühlen schied sich das Kaliumsalz jetzt sofort krystallinisch ab; es wurde aus heißem Wasser in glänzenden, hellgelben Blättchen erhalten und daraus die freie Säure als citronengelber Niederschlag. (Die *meso*-Anthroessäure²⁾ ist ebenfalls gelb.) Sie war im allgemeinen leicht löslich und krystallisierte aus Benzol in derben Prismen, welche Krystallbenzol enthielten und an der Luft verwitterten. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade schmolz die Substanz bei 242—243°. Das Natriumsalz krystallisiert leicht.

0.1809 g Sbst.: 0.5364 g CO₂, 0.0733 g H₂O.

C₂₂H₁₄O₃. Ber. C 80.98, H 4.29.

Gef. > 80.87, > 4.50.

Auch die reine Säure liefert in Eisessig mit Chromtrioxyd bei Zimmertemperatur sehr bald eine Abscheidung von Anthrachinon, woraus sich der Eintritt des Phthalsäurerestes am *meso*-Kohlenstoff ergibt.

Beim Verrühren der Säure mit der fünfzehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur erfolgte blaugrüne, dann grüne Färbung und Entwicklung von schwefliger Säure. Als nach einigem Stehen in Wasser gegossen wurde, war der ausgeschiedene Niederschlag größtenteils alkaliunlöslich geworden, und es konnte daraus in Benzollösung Anthracen krystallinisch erhalten werden.

Phenanthroyl-benzoessäure.

Phthalsäureanhydrid reagiert wohl bei Benzol-Zusatz mit Phenanthren, auch ist die Ausbeute an Säure recht gut, aber bei Verwen-

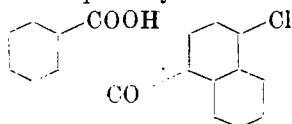
¹⁾ B. 41, 3634 [1908].

²⁾ B. 44, 205 [1911].

dung von chemisch reinem Phenanthren war es nicht möglich, sie krystallisiert zu erhalten. Weniger reine Handels-Phenanthrene gaben krystallinische Säuren in mehr oder minder großen Ausbeuten, aber es zeigte sich, daß in diesem Falle das beigemengte Fluoren Veranlassung für die Entstehung des krystallisierten Produktes gewesen war, wie der Vergleich mit Fluorenylbenzoesäure¹⁾ ergab.

22.5 g Phenanthren (chemisch rein vom Schmp. 100°, durch das Pikrat gereinigt) wurden mit 12.5 g Phthalsäureanhydrid, 25 g Aluminiumchlorid und 35 g Benzol zur Reaktion gebracht. Die Masse färbte sich gelb, dann dunkler und nach dem Erhitzen auf 75° war der Kolbeninhalt schwarzbraun. Die Rohsäure war nur schwach gefärbt, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Ligroin. In überschüssigem Alkali ist sie schwer löslich, Barium- und Calciumsalz sind unlöslich.

1-Chlor-4-naphthoyl-o-benzoesäure,



100 g α -Chlornaphthalin wurden mit 40 g Phthalsäureanhydrid und 80 g Aluminiumchlorid in Reaktion gebracht. Das Gemisch färbt sich bräunlichrot, dann dunkler, wird allmählich zähflüssig und beim Erwärmen fest, so daß der Rührer stehen bleibt. Die schwarzbraune Masse schied auf Zusatz von Wasser ein rotgelbes Öl ab, welches nach dem Abtreiben des Chlornaphthalins durch Kochen mit Soda zersetzt wurde und eine amorphe Säure lieferte. Zur Reinigung wird sie mit wenig Benzol kalt verrieben und dadurch gefärbte Beimengungen entfernt. Sie krystallisiert jetzt aus heißem Benzol und bildet farblose, gut ausgebildete, büschelig vereinigte Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol. In getrocknetem Zustande schmilzt sie bei 172—174°, ist in Alkohol, Aceton, Äther leicht löslich, schwerer in Benzol, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.

0.5878 g Sbst. verloren 0.0675 g Benzol.

$C_{18}H_{11}O_3Cl + \frac{1}{2}C_6H_6$. Ber. Benzol 11.10. Gef. Benzol 11.49.

0.1701 g Sbst.: 0.4320 g CO_2 , 0.0487 g H_2O . — 0.2088 g Sbst.: 0.0952 g AgCl.

$C_{18}H_{11}O_3Cl$. Ber. C 69.58, H 3.54, Cl 11.41.

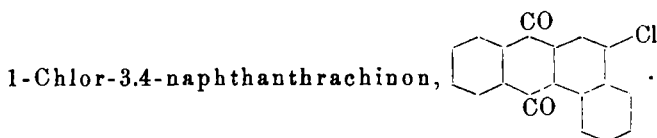
Gef. » 69.27, » 3.18, » 11.28.

Die Oxydation mit Permanganat lieferte eine einheitliche, chlorhaltige Säure²⁾.

¹⁾ G. Goldschmiedt und A. Lipschitz, B. 36, 4034 [1903].

²⁾ siehe Dissertation von Erich Grünthal, Weida i. Th. 1910, S. 27.

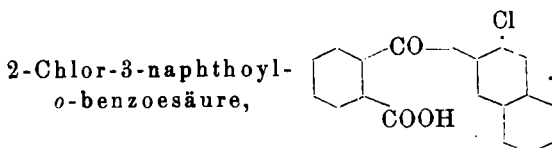
Kalischmelze der 1-Chlor-4-naphthoyl-*o*-benzoesäure. 2 g der Säure wurden mit 2 g Wasser und 10 g Kaliumhydroxyd im Silbertiegel verrührt; beim Erhitzen bildeten sich zunächst zwei Schichten, die erst bei 250–255° einheitlich und bei längerem Erhitzen durch Ausscheidung des neugebildeten Kaliumsalzes breiförmig wurden. Nach Lösen in Wasser und mehrstündigem Stehen wurde filtriert, zunächst schwach angesäuert und die ausgeschiedene benzoesäurehaltige Verunreinigung abfiltriert. Auf weiteren Zusatz von Salzsäure krystallisierte die Substanz in Nadeln aus. Sie ließ sich aus Äther unter Zusatz von Ligroin rein erhalten und schmolz bei 183–184° unter Zersetzung und Gasentwicklung. Die Verbindung war verschieden von der ungefähr gleich schmelzenden 1.2-Oxynaphthoesäure, gab mit Eisenchlorid einen schokoladefarbenen Niederschlag, und ihre Acetylverbindung schmolz bei 178–179°. Durch diese Eigenschaften erwies sie sich als identisch mit der 1-Oxy-4-naphthoesäure (siehe folgende Abhandlung) Daraus ergibt sich ohne weiteres die Konstitution der Chlornaphthoyl-benzoesäure.



Die Kondensation erfolgt glatt durch sechsständiges Erwärmen mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf 60–70°. Durch Eingießen der violett gefärbten Lösung in Wasser scheidet sich das Chinon als gelblichgrüner Niederschlag aus, der mit verdünnter Natronlauge verrieben und getrocknet wurde. Die Substanz löst sich in Benzol, Alkohol, Aceton und krystallisiert aus Eisessig in intensiv gelben Nadeln vom Schmp. 180.5–181.5°.

0.1971 g Sbst.: 0.1002 g AgCl. — 0.1576 g Sbst.: 0.0767 g AgCl.

$C_{18}H_9O_2Cl$. Ber. Cl 12.12. Gef. Cl 12.57, 12.04.



60 g Phthalsäureanhydrid wurden mit 100 g β -Chlornaphthalin, 120 g Aluminiumchlorid und 140 g Benzol zur Umsetzung gebracht. Es erfolgt in der Kälte allmähliche Lösung, lebhaftere Salzsäureentwicklung, beim Erwärmen braunschwarze Färbung. Die isolierte Säure war zunächst amorph und krystallisierte aus Eisessig in derben, lichtbrechenden, flächenreichen Körnern. Sie ist in heißem Alkohol und Aceton ziemlich leicht löslich, schwer in Benzol, Chloroform, und

schmilzt nach häufigem Umkrystallisieren bei 226—227°. Die Ausbeute an Rohprodukt war sehr gut.

0.1563 g Sbst.: 0.4212 g CO₂, 0.0549 g H₂O. — 0.2029 g Sbst.: 0.0932 g AgCl.

C₁₈H₁₁O₃Cl. Ber. C 69.58, H 3.54, Cl 11.42.
Gef. » 70.00, » 3.92, » 11.36.

Ein Anhalt für die Konstitution der Säure ließ sich durch die Kalischmelze nicht erbringen, da gegen 200° Abspaltung von Chlor-naphthalin und Rückbildung von Phthalsäure erfolgte.

Beim Lösen der 2-Chlor-3-naphthoyl-*o*-benzoesäure in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und Zugabe von 1 Mol. Nitriersäure unter Eiskühlung bildet sich eine einheitliche Nitrosäure, welche aus absolutem Alkohol in farblosen Nadelbüscheln krystallisiert, die sich gegen 240° dunkel färben und gegen 257° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1543 g Sbst.: 5.5 ccm N (20°, 751 mm). — 0.1509 g Sbst.: 0.0594 g AgCl.

C₁₈H₁₀O₅NCl. Ber. N 3.95, Cl 9.97.
Gef. » 4.10, » 9.73.

Auch die 2-Chlor-3-naphthoyl-*o*-benzoesäure läßt sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu einer chlorhaltigen Säure abbauen, wobei der Naphthalin-Ring aufgespalten wird¹⁾; daraus ergibt sich ohne weiteres, daß der Phthalsäure-Rest bei der Kondensation in den chlorhaltigen Kern des Naphthalins eingetreten ist, und damit vermindert sich die Zahl der möglichen Formen von sieben auf drei. Da nun die Säure durch Kondensation leicht in ein Chlor-naphthantrachinon übergeht, so scheidet damit diejenige Form aus, bei der der Phthalsäure-Rest in 1 steht, und da die beiden übrigen Isomeren ein und dasselbe Kondensationsprodukt liefern, so ist für dieses eindeutig die Formel eines 2-Chlor-3.4-naphthantrachinons erwiesen. Für die Chlor-naphthoyl-benzoesäure ergibt sich dann die obige Formel, welche mit dem Verhalten in der Kalischmelze am besten in Einklang steht; auch ist der Eintritt des Phthalsäure-Restes in die *meta*-Stellung nicht wahrscheinlich.



Ein Teil 2-Chlor-3-naphthoyl-*o*-benzoesäure wurde mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure 6 Stunden auf 60—70° erhitzt.

¹⁾ Näheres siehe Dissertation Grünthal, S. 31.

Die dunkelrote Lösung lieferte beim Eingießen in Wasser das Chinou in gelben Flocken, welche mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen wurden. Ausbeute 81 % der Theorie. Die Verbindung ist in Benzol und Eisessig ziemlich schwer löslich und krystallisierte aus letzterem Lösungsmittel in dünnen, zollangen, stark gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 233—234°.

0.1624 g Sbst.: 0.4383 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.1986 g Sbst.: 0.0974 g AgCl.

C₁₈H₉O₂Cl. Ber. C 73.86, H 3.08, Cl 12.12.

Gef. » 73.61, » 3.02, » 12.13.

Die Substanz wird ebenso wie das Derivat des α -Chlornaphthalins durch Schütteln mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit leicht mit tieferer Farbe in Lösung gebracht, welche als Küpe verwandt werden kann und auf Baumwolle nach dem Verhängen an der Luft rein gelbe Färbungen ergibt. Im Reagensglase findet dagegen durch Sauerstoff nur sehr langsame Rückoxydation statt, sofortige aber auf Zugabe von Ferricyankalium-Lösung unter Rückbildung des Chinons.

Bei einviertelstündigem Erhitzen des Chlor-naphthanthrachinons mit der sechsfachen Menge 18-proz. Oleums auf dem Wasserbade erfolgt Sulfurierung, wobei die Farbe von dunkelrot nach blauviolett umschlägt. Durch Eingießen in wenig Wasser scheidet sich die Sulfosäure als orangefarbener Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten in einheitlichen Nadeln auskrystallisiert, welche in Mineralsäure schwer löslich sind. Das Natriumsalz wird durch Zugabe von Natriumacetat erhalten und krystallisiert aus Eisessig in dunkelgelben Nadeln.

0.2146 g Sbst.: 0.1203 g BaSO₄. — 0.1039 g Sbst.: 0.0178 g Na₂SO₄.

C₁₈H₈O₂ClSNa. Ber. C 8.12, Na 5.83.

Gef. » 7.69, » 5.55.

Die Kalischmelze der Sulfosäure lieferte kein befriedigendes Resultat.

β -Brom-anthrachinon.

Die Darstellung der Brom-benzoyl-benzoessäure ist inzwischen schon von Ullmann und Sone¹⁾ beschrieben worden; es sei deshalb nur auf die Dissertation von Grünthal²⁾ hingewiesen und besonders hervorgehoben, daß die Ausbeute ziemlich quantitativ in Bezug auf das angewandte Phthalsäureanhydrid verläuft, wenn man 1½—2 Mol. Brombenzol ohne Verdünnungsmittel nimmt. Die Kondensation zum β -Bromanthrachinon erfolgt am besten durch halbstündiges Erhitzen mit der achtfachen Menge 20-proz. Oleums auf 120°. Ausbeute über 90% der Theorie. Die reine Substanz schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 207°.

¹⁾ A. 380, 338.

²⁾ S. 34.