

$C_{24}H_{28}N_2O_6, 2CH_3J$ . Ber. C 43.08, H 4.74, J 35.06.

$C_{25}H_{30}N_2O_6, 2CH_3J$ . » » 43.90, » 4.88, » 34.42.

Gef. » 43.65, » 5.18, » 33.98.

Über die physiologischen Eigenschaften des Methylen-dihydrokotarnin-Chlorhydrates hat uns Hr. Prof. Dr. Heinz in Erlangen, dem wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten, Folgendes mitgeteilt:

Das in Wasser leicht lösliche Präparat wurde hauptsächlich auf Wirkungen auf glatte Muskulatur (Uterus-Muskulatur wie Gefäßmuskulatur) wie auf allgemeine bezw. Giftwirkungen untersucht. Letztere sind nicht bedeutend: es können Kaninchen ohne Schaden 0.25 g subcutan injiziert werden. Besonders interessant mußten die Blutdruck-(Gefäß-)Wirkungen bei direkter Injektion der Substanz in das Gefäßsystem erscheinen. Auf intravenöse Injektion erfolgte promptes Absinken des Blutdruckes mit starker Pulsverlangsamung, dann allmähliches Wiederanstiegen bis zur Norm, aber keine Blutdrucksteigerung. Die Blutdrucksenkung (durch Herzschiädigung) war schon bei 0.005 g sehr ausgesprochen; bei 0.01—0.02—0.05 (ganz langsam injiziert) fiel der Blutdruck unter enormer Herzverlangsamung bis fast auf Null! und stieg dann ganz langsam und allmählich zur Norm.

Bei direkter Einwirkung auf die glatte Muskulatur des Uterus (Uterushorn vom Schwein, überlebend erhalten) zeigte sich auf Zusatz von 1:100000 bis 50000 keine zusammenziehende Wirkung: auf 1:20000 und 1:10000 schien eher Erschlaffung zu erfolgen.

## 152. C. Liebermann: Über die Einwirkung des Oxalylchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 15. April 1912.)

Meine Arbeiten<sup>1)</sup> über die Verwendung des Oxalylchlorids zur Einführung der Carboxyl- und bisweilen auch der Diketo-(*o*-Chinon)-Gruppe in namentlich kondensiert-kernige aromatische Kohlenwasserstoffe hatten einige neue Fragen angeregt, die eine Fortsetzung der Arbeiten in erweitertem Umfang nötig machten. Bei denselben hat sich von neuem gezeigt, ein wie wertvolles Reagens das Oxalylchlorid, namentlich zur Einführung von Carboxylen, darstellt.

In meiner letzten Arbeit trat der merkwürdige Einfluß zutage, welchen die Methylgruppen im *p,p'*-Ditolyl (*p,p'*-Dimethyl-diphenyl) auf den Verlauf der Reaktion ausüben. Während Diphenyl lediglich

<sup>1)</sup> B. 44, 202, 852, 1453 [1911].

Diphenyl-monocarbonsäure gibt, erhält man aus dem *p,p'*-Ditolyl hauptsächlich dessen Dicarbonsäure, neben wenig Monocarbonsäure, und daneben eine reichliche Ausbeute an Dimethyl-phenanthrenchinon, wogegen Diphenyl kein Chinon gibt. Die *p,p'*-ständigen Methylgruppen vermehren also die Angriffstellen und befähigen die 2,2'-Stellen zur Aufnahme der Diketogruppe —CO—CO—. Hiernach ergibt sich die Frage, ob andere Substituenten im Diphenyl in *para*-Stellung eine ähnliche Wirkung ausüben und substituierte Phenanthrenchinone liefern. Die Versuche verneinten diese Frage; *p,p'*-Dinitro-diphenyl blieb in der Reaktion mit Oxalyl- und Aluminiumchlorid unverändert, die Nitrogruppen verhinderten also selbst den Eintritt der Carboxylgruppe; *p,p'*-Dibrom-diphenyl gab nur eine ganz minimale Ausbeute an deshalb nicht näher untersuchter Säure, und *p,p'*-Dianisol gab nur unter besonders verstärkter Einwirkung sehr mangelhafte Ausbeute an Säure, und zwar einer Mono-Carbonsäure. Um so wichtiger wurde die Frage, wie Methylgruppen anderer als der *p*-Stellung im Diphenyl, z. B. im *m,m'*-Ditolyl oder im *o,o'*-Ditolyl<sup>1)</sup>, wirken. In beiden Fällen entstanden hier sehr reichlich Dicarbonsäuren — neben wenig Monocarbonsäure —, aber keine Chinone.

Man konnte nun auf das Verhalten des 4,4'.2,2'-Dixyls gespannt sein, bei dem ja wieder 2 Methyl- in *para*-Stellung stehen, und noch zwei *ortho*-Stellen offen sind. Aber auch hier entstand nur Dicarbonsäure und kein Chinon.

Hiernach war es erwünscht festzustellen, ob etwa bei den substituierten Anthracenen Schwierigkeiten oder Begünstigungen zur Bildung der substituierten Aceanthrenchinone durch Oxalylchlorid (unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid) beständen. Es kamen nur in den Benzolkernen substituierte Anthracene ( $\beta$ -Monomethyl-,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Monochlor-, 1,5- und 1,8-Dichlor-anthracen) zur Verwendung<sup>2)</sup>. In allen Fällen wurden die zugehörigen substituierten Mesoanthracenmonocarbonsäuren und Aceanthrenchinone erhalten.

Der starke Einfluß der Methylgruppen im *p,p'*-Ditolyl veranlaßte mich, näher zu untersuchen, wie sich Phenyle verhalten möchten, die durch einen Methan- oder einen aliphatischen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest zusammengehalten werden<sup>3)</sup>. Auch hier

<sup>1)</sup> Die Versuche mit *o,o'*-Ditolyl hat Hr. W. Rahts auf meine Veranlassung ausgeführt (s. nachstehend).

<sup>2)</sup> Diese Versuche habe ich Hrn. Dipl.-Ing. D. Butescu (s. w. u.) anzustellen veranlaßt.

<sup>3)</sup> Über das Nähere siehe die nachstehende Abhandlung von P. C. Mitter.

treten, auch wenn sich in den Phenylen außerdem noch Methylgruppen befinden, lediglich Säuren, keine Chinone, auf. Aber während die kondensiert-kernigen Kohlenwasserstoffe fast nur Monocarbonsäuren liefern, treten hier neben den weniger carboxylierten die höher carboxylierten als Hauptprodukte auf. Über die Zahl der Phenyle geht aber die Höchstzahl der aufgenommenen Carboxyle nicht hinaus. Triphenylmethan liefert so die bisher noch unbekannte Triphenylmethan-tri-(und di-)carbonsäure. Auch Stilben, mit der ungesättigten Kette zwischen den Phenylen, liefert Carbonsäuren, welche aber nicht mehr dem Stilben selbst, sondern einem polymerisierten Stilben angehören.

Eine Vermehrung der Zahl der Methylgruppen im Benzol scheint keinen Einfluß auf die Zahl der eintretenden Carboxyle auszuüben. Wenigstens ergaben die drei isomeren Xylole Hrn. Rahts lediglich Monocarbonsäuren.

Das in meiner kurzen Notiz über das Dimethylphenanthrenchinon und die Dimethyl-diphensäure niedergelegte Material bedurfte auch noch einiger Erweiterungen, namentlich auch bezüglich des Vergleichs des Dimethylphenanthrenchinons mit der nichtmethylierten Grundsubstanz. Dieser Vergleich hat die fast durchweg sehr große Ähnlichkeit beider Verbindungen bestätigt. Durch die Oxydation der methylierten Verbindung beabsichtigte ich zur *p,p'*-Dimethyldiphenyl-*o,o'*-dicarbonsäure zu gelangen, um sie mit der *p,p'*-Dimethyldiphensäure zu vergleichen. Die Oxydation des *p,p'*-Dimethylphenanthrenchinons mit Chromsäurelösung verläuft aber unerwartet anders, indem vor der Chinongruppe die Methylgruppen zu Carboxylen oxydiert werden und darauf eine der letzteren abgespalten wird, so daß eine Phenanthrenchinonmonocarbonsäure erhalten wird, über welche hinaus die Oxydation ohne Zerstörung des Komplexes nicht getrieben werden kann.

Das aus dem Dimethylphenanthrenchinon in gewohnter Weise darstellbare Oxim konnte aber diese Lücke ausfüllen, wenn es sich dem Phenanthrenchinonoxim analog verhielt. In der Tat konnte es wie dieses durch die Beckmannsche Reaktion umgelagert und so in eine zweifellose *p,p'*-Dimethyl-*o,o'*-dicarbonsäure umgewandelt werden, die sich in ihren Eigenschaften nun aber nicht mit der direkt aus *p,p'*-Dimethyldiphenyl dargestellten »*p,p'*-Dimethyldiphensäure« identisch, sondern isomer erwies. Dieser Befund konnte auch namentlich durch die Oxydationsprodukte beider Säuren, der zugehörigen Diphenyltetracarbonsäuren, bestätigt werden.

Der in meiner letzten Notiz (S. 1454) beschriebenen *p,p'*-Dimethyldiphensäure hatte ich zwar eine nähere Nummernbezeich-

nung nicht erteilt, aber doch durch den Namen angedeutet, daß ich die Carboxyle in den *ortho*-Stellungen zur Bindestelle der beiden Phenyle annähme. Diese Stellen erscheinen ja auch als die nächstbegünstigten, und die gleichzeitige Bildung des Dimethylphenanthrenchinons schien geradezu auf sie hinzuweisen. Die Richtigkeit dieser Ansicht war in weiterem Verlaufe der Arbeit schon etwas zweifelhaft geworden, als sich zeigte, daß die aus der »Dimethyl-dipbensäure« durch Oxydation erhaltene Diphenyl-tetracarbonsäure beim Schmelzen mit Resorcin für sich (ohne Chlorzink<sup>1)</sup>) eine beträchtliche Fluorescein-Reaktion, ja ein wohl charakterisiertes Fluorescein, gab. Nach der oben festgestellten Nichtidentität mit der Säure aus dem umgelagerten Oxim, die allerdings in nicht allzugroßer Menge vorlag, kann diese Stellungsannahme nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Auch von dem *o,o'*-Dimethyl-diphenyl sollte man erwarten, daß es bei der Carboxylierung die Carboxyle in die *para*-Stellen drängen und so zu einer *o,o'*-Dimethyl-diphenyl-*p,p'*-dicarbonsäure führen würde, welche, zur Tetracarbonsäure oxydiert, mit der über das Chinonoxim erhaltenen Tetracarbonsäure identisch wäre. Aber auch diese, von Hrn. Rahts ausgeführten, Versuche lieferten nur eine isomere Säure.

Zur endgültigen Entscheidung dieser Stellungsfrage könnte man auch wohl noch die Oxydation des unschwer zugänglichen 2.2'.4.4'-Dixyls zur Tetracarbonsäure heranziehen, doch sind die letzteren Versuche noch nicht zum Abschluß gelangt.

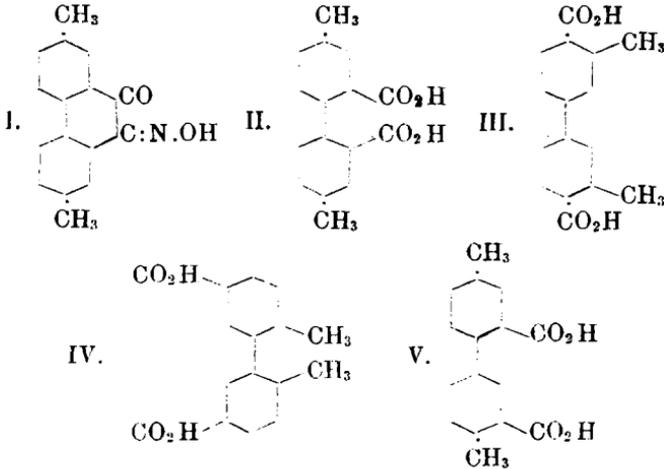
Die Unterschiede der isomeren Tetracarbonsäuren sind übrigens nicht gerade sehr weitgehend. Die Schmelzpunkte liegen meist über 300°, daher zur wirksamen Benutzung dieser Differenz zu hoch. Auch die Löslichkeitsunterschiede sind gering; relativ am größten sind sie gegen Wasser, in dem sie sich alle schwerer oder leichter lösen. Größere Unterschiede zeigen die Methyl ester in den Schmelzpunkten. Weitere Unterschiede liegen in der Fluoresceinreaktion — mit Resorcin ohne Chlorzink —, sowie in der verschiedenen Leichtigkeit der Abspaltung von Konstitutionswasser und der Menge desselben beim längeren Erhitzen auf 125°.

Eine sichere und einwandfreie Bezeichnung der Stellungen zu ermitteln ist mir bisher nicht gelungen. Legt man für die aus dem

---

<sup>1)</sup> Mit Chlorzink auf 180° erhitzt gibt bekanntlich (B. 15, 556 [1882]) Resorcin schon für sich, ganz ohne Zusatz einer organischen Säure, ein Fluorescein. Denselben Farbstoff haben schon Barth und Weidel (B. 10, 1464 [1873]) erhalten, wenn Resorcin lediglich mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180° erhitzt wurde.

*p,p'*-Dimethyl-phenanthrenchinonoxim (I) erhaltene Säure die Stellung 4,4'-Dimethyl-2,2'-dicarbonsäure (II) zugrunde, so müßte die



aus dem *p,p'*-Dimethyl-diphenyl durch direkte Carboxylierung entstehende Säure, wenn sie mit der vorigen nicht identisch sein und der Eintritt der Carboxyle in beide Phenylgruppen gleichmäßig erfolgen soll, die 4,4'-Dimethyl-diphenyl-3,3'-dicarbonsäure, ihr Oxydationsprodukt daher die 3,4,3',4'-Tetracarbonsäure, also Diphthalsäure sein, was mit ihren Eigenschaften aber nicht übereinstimmt. Diese Formel kommt auch mit größter Wahrscheinlichkeit dem Produkt zu, das man durch Carboxylieren von 3,3'-Dimethyl-diphenyl erhält (III), wenn man die entstehende Dicarbonsäure zur Tetracarbonsäure oxydiert. Letztere geht nämlich zum Zeichen ihrer Phthalsäure-Zugehörigkeit sehr leicht bei 125°, aber auch schon bei längerem Erhitzen auf 100°, in ihr Dianhydrid über. Die Dicarbonsäure aus 2,2'-Dimethyl-diphenyl kann auch ihre Carboxyle nicht in 4,4'-Stellung haben, weil ihr Oxydationsprodukt sonst mit dem von II identisch sein müßte, was nach dem Schmelzpunkt ihres Methylesters nicht der Fall zu sein scheint. Vielleicht wird hier von den eintretenden Carboxylgruppen die *para*-Stellung zu den Methylgruppen aufgesucht, obwohl die *para*-Stellungen zur Phenyl-Bindestelle frei sind, so daß eine 2,2'-Dimethyl-5,5'-dicarbonsäure (IV) entsteht. Immerhin wäre es denkbar, daß das Carboxyl doch nicht immer die gleiche Stellung in jedem der beiden Phenylreste aufsucht, dann könnte der aus 4,4'-Dimethyldiphenyl entstehenden Dicarbonsäure die Formel V einer 4,4'-Dimethyl-2,3'-dicarbonsäure zukommen, die mit ihren Eigenschaften vereinbar wäre. Vielleicht hindert der Eintritt des ersten Carboxyls in die 2-Stellung sterisch den weiteren Eintritt von Carboxyl in die 2'-Stellung und führt so das angedeutete Resultat herbei. In diesem

Gedankengänge kommt man vielleicht auch zu einem gewissen Aufschluß über die Phenanthrenchinon-Bildung. Diese träte dann ein, wenn das noch intakte Oxalychlorid die beiden 2.2'-Stellen noch unbesetzt vorfindet und gleichzeitig erfaßt; in allen anderen Fällen entstanden Carbonsäuren, die nicht 2.2'-Carbonsäuren sind. Absolute Sicherheit können diese Schlußfolgerungen aber nicht beanspruchen.

Soviel steht aber jetzt schon fest, daß wir in dem durch Staudinger so leicht zugänglichen Oxalychlorid ein ausgezeichnetes Reagens zur Einführung von Carboxylen in aromatische Kohlenwasserstoffe besitzen. Dasselbe ist um so wertvoller, als sich danach gleichzeitig in den Phenylresten befindliche Methyl- leicht weiter oxydieren lassen und man so leicht zu hochcarboxylierten Säuren kommt. Ein Beispiel neben den obigen Tetracarbonsäuren bietet die Carboxylierung des 2.4.2'.4'-Tetramethyl-diphenyls zu seiner Dicarbonsäure (s. experimentellen Teil), welche sich leicht zur Diphenyl-hexacarbonsäure oxydieren läßt.

Gegenüber dem Phosgen zeichnet sich das Oxalychlorid dadurch aus, daß ersteres nach den vorliegenden Angaben wesentlich Ketone, letzteres Carbonsäuren liefert. Dies deutet vielleicht darauf hin, daß das Oxalychlorid nicht, wie man meinen könnte, als naszierendes Phosgen, sondern mit dem Komplex  $\text{.CO.COCl}$  auf die Kohlenwasserstoffe einwirkt, und erst im Weiterverlauf der Reaktion zum Säurechloridrest  $\text{.COCl}$  abgebaut wird.

#### Experimentelles.

(Gemeinsam mit Hrn. Dipl.-Ing. M. Kardos bearbeitet.)

Die Reaktion mit Oxalychlorid wurde nachstehend immer unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid nach der B. 44, 208 [1911] (unter Anthracen) gegebenen Vorschrift ausgeführt und dann 48 Stunden sich selbst überlassen. Für kleinere Mengen von 2—3 g Kohlenwasserstoff genügt es meist, statt des dort angegebenen Apparats als Reaktionsgefäße dickwandige, weite, ca. 3 dm lange Glasröhren mit rund zugeschmolzenem Boden zu benutzen, deren obere Öffnung durch einen Stopfen verschlossen ist, durch welchen ein gelegentlich zu drehender Rührstab und ein gegen Feuchtigkeit schützendes Chlorcalciumrohr hindurchgehen.

Derivate des 2.7-Dimethyl-phenanthrenchinons.

2.7-Dimethyl-phenanthren-9.10-hydrochinon,



Die Verbindung entsteht aus ihrem Chinon leicht durch die üblichen Reduktionsmittel, am besten durch Zinkstaub und Eisessig, dem man

<sup>1)</sup> No.-Bezeichnung nach M. M. Richter, III. Aufl., Bd. I, 22 [1910].

etwas Salzsäure zugesetzt hat. Die Lösung ist aber sehr luftempfindlich; an den Stellen des Luftzutritts tritt oft eine leicht vergängliche Blaufärbung auf. Phenanthrenhydrochinon zeigt unter gleichen Verhältnissen Grünfärbung; die Farbvariante ist der Anwesenheit der Methyl- zuzuschreiben. Wegen dieser Luftempfindlichkeit ist das Dimethyl-phenanthren-hydrochinon schwierig umzukristallisieren. Man erhält es am besten durch Fällung seiner alkoholischen oder Eisessiglösung mit wäßriger schwefliger Säure. In schönen, langen, weißen Nadeln wurde es im Einschmelzrohr erhalten, in dem sein Chinon 5 Stunden mit starker, wäßriger Schwefligsäure auf 100° erhitzt worden war.

0.1730 g Sbst.: 0.5103 g CO<sub>2</sub>, 0.0931 g H<sub>2</sub>O.

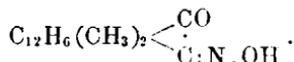
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.67, H 5.86.

Gef. » 80.44, » 5.97.

Der Schmelzpunkt liegt gegen 175—180°, ist aber wegen der vorher eintretenden Tiefschwarzfärbung der Substanz schlecht zu sehen. Phenanthrenhydrochinon schmilzt unter ähnlichen Erscheinungen bei 141—144°. Das Chinhydron rein zu fassen, gelang mir nicht. Zwar erhält man dunkle Krystalle desselben, wenn man eine wäßrig-alkoholische Lösung von Dimethyl-phenanthren-hydrochinon mit einer alkoholischen Lösung seines Chinons und etwas Salzsäure kurz aufkocht und erkalten läßt, aber mit der Lupe erkennt man die farblosen Formen des Hydrochinons und die orangen des Chinons gleichzeitig beigemischt. Auch das Chinhydron des Phenanthrens entsteht nicht immer gleich leicht.

Das schön krystallisierende 2.7-Dimethyl-phenanthren-9.10-hydrochinon-diacetat, C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>, das durch reduzierende Acetylierung des Chinons entsteht, habe ich schon B. 44, 1454 [1911] beschrieben.

2.7-Dimethyl-phenanthrenchinon-monooxim,



Nach mehrstündigem Kochen der alkoholischen oder eisessigsäuren Lösung des Chinons mit 2½ Mol. Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumacetat krystallisiert beim Einengen das Oxim in gelben, seidenglänzenden Nadeln heraus. Ausbeute quantitativ. Schmp. 180—181°.

0.1844 Sbst.: 0.5180 g CO<sub>2</sub>, 0.0876 g H<sub>2</sub>O. — 0.1844 g Sbst.: 8.85 ccm N (21°, 765 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 76.49, H 5.18, N 5.57.

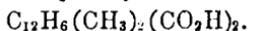
Gef. » 76.51, » 5.28, » 5.57.

In konzentrierter Schwefelsäure mit schwach violetter Farbe löslich. Das Phenanthrenmonoxim schmilzt bei 158° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

Die Umlagerung des Dimethyl-phenanthrenchinon-oxims läuft derjenigen des Phenanthrenchinonoxims, welche Wegerhoff<sup>1)</sup> eingehend studiert und bis zur Umwandlung in Diphensäure verfolgt hat, vollkommen parallel und so glatt, daß das beschränkte Material an Dimethylphenanthrenchinon, über das wir verfügten<sup>2)</sup>, nahezu hinreichte, alle wichtigeren Versuche mit der als Endprodukt resultierenden Dimethyl-diphensäure auszuführen.

Für die Umlagerung wurde das Oxim in seinem 3-fachen Gewicht Essigsäureanhydrid gelöst, die Lösung kalt mit Salzsäuregas gesättigt und im Einschmelzrohr 3 Stunden auf 130° erhitzt. Das Produkt wurde mit Wasser bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids angerührt, das ausgeschiedene Dimethyldiphensäureimid abfiltriert und zur Überführung in die Dicarbonsäure 2 Stunden mit 20-proz. Natronlauge gekocht. Die hierauf frei gemachte Säure reinigt man über ihr lösliches Calciumsalz durch Digestion mit reinem Calciumcarbonat. Aus der Lösung fällt die Säure auf Zusatz von Salzsäure als schwerer, krystallinischer, weißer Niederschlag, der beim Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol mikroskopische Blättchen ergibt.

#### 4.4'-Dimethyl-diphenyl-2.2'-dicarbonsäure,



Die Säure ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht und auch in siedendem Wasser etwas löslich. Der Schmelzpunkt lag auch nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 258—260°, also beträchtlich niedriger als der der direkt aus *p,p*-Ditolyl entstehenden, gleich zusammengesetzten Säure, der wie früher bei 324° gefunden wurde. Mit Resorcin (ohne Chlorzink) zusammengesmolzen, gibt sie keine Fluorescein-Reaktion: Ihr Methylester schmilzt bei 91—92° und gab bei der Analyse:

0.1764 g Subst.: 0.4675 g CO<sub>2</sub>, 0.0891 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.47, H 6.04.

Gef. » 72.28, » 5.66.

<sup>1)</sup> A. 252, 14 [1889].

<sup>2)</sup> Aus noch näher festzustellenden Ursachen war bei den letzten Versuchen mit *p,p'*-Ditolyl die Ausbeute an Dimethyl-phenanthrenchinon von früher rd. 40% auf etwa 20% zurückgegangen unter gleichzeitiger Vermehrung der Ausbeute an Dimethyldiphenyl-dicarbonsäure. Der Grund scheint in einer stattgehabten Verminderung des Schwefelkohlenstoff-Zusatzes bei der Oxalylchlorid-Reaktion zu liegen.

Diese 4,4'-Dimethyl-2,2'-diphensäure wurde mit Kaliumpermanganat oxydiert. Wie auch bei den weiter unten beschriebenen Dimethyl-diphenyl-dicarbonensäuren geht die Oxydation sehr langsam vor sich, zumal es sich für die Ausbeuten zweckmäßig erwies, ziemlich verdünnte, nicht über 2-proz. Permanganatlösung anzuwenden, diese allerdings in beträchtlichem Überschuß. Die Dicarbonensäuren wurden hier wie auch in den weiter unten besprochenen Fällen mit dem Dreifachen ihres Gewichts an Kaliumpermanganat in 1½-proz. Lösung zuerst 5 Stunden im siedenden Wasserbade erwärmt, dann 1 Stunde auf dem Volhardschen Gasofen gekocht. Bei einigen Säuren trat eine sichtliche Verlangsamung für die Oxydation des letzten Methyls ein. Nachdem vom Braunstein abfiltriert war, wurde im Filtrat der Rest des Permanganats mit Alkohol zerstört. Anwendung von schwefliger Säure hierzu erwies sich als weniger zweckmäßig, da dann die Tetracarbonensäuren nur sehr schwer aschefrei erhalten werden konnten. Durch Salzsäure fällt aus konzentrierter, alkalischer Lösung die Tetracarbonensäure meist sofort, aus verdünnten erst bei 24-stündigem Stehen aus. Von den hier und weiter unten beschriebenen Tetracarbonensäuren des Diphenyls hat die vorstehende eine mittlere Löslichkeit in kaltem Wasser. In siedendem Wasser sind sie alle löslich. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Wasser werden die Tetracarbonensäuren immer von ihren in Wasser fast unlöslichen Ausgangsdicarbonensäuren getrennt.

Diphenyl-4,4'.2'.2'-tetracarbonensäure,  $C_{12}H_6(CO_2H)_4$ , schmilzt noch nicht bei 325°. Nach vorherigem Trocknen bei 100° verlor die Säure bei dreistündigem Trocknen auf 125° so gut wie nichts an Gewicht; so getrocknet gaben:

0.1391 g Subst.: 0.2959 g  $CO_2$ , 0.0363 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{10}O_8$ . Ber. C 58.18, H 3.03.

Gef. » 58.02, » 2.92.

Die Säure gibt daher beim Erhitzen auf 125° kein Anhydrid; entsprechend gab sie auch in der Resorcinschmelze keine nennenswerte Fluorescenz, allerdings ist der Versuch mit sehr wenig Substanz ausgeführt worden. Die Tetrabasizität der Säure ergibt die Titrierung:

0.1807 g Subst.: 21.45 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{16}H_{10}O_8 \cdot 4NaOH$ . Ber. NaOH 48.48. Gef. NaOH 47.48.

Der mittels methylalkoholischer Salzsäure dargestellte Tetramethylester,  $C_{12}H_6(CO_2CH_3)_4$ , ist in Methylalkohol nicht allzu löslich und läßt sich daher aus diesem Mittel gut umkrystallisieren. Sein Schmelzpunkt liegt auffallend hoch bei 181—182°.

0.1528 g Subst.: 0.3455 g  $CO_2$ , 0.0642 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{18}O_8$ . Ber. C 62.17, H 4.66.

Gef. » 62.67, » 4.71.

An die Betrachtung der beiden letzten über das Dimethyl-phenanthrenchinon gewonnenen Säuren will ich nun zum Vergleich das anschließen, was sich bei weiterer Bearbeitung der aus der unmittelbaren Carboxylierung des *p,p'*-Ditolyls entstehenden 4,4'-Dimethyl-diphenyl-2,3'(?)-dicarbonsäure (siehe V, S. 1190) ergeben hat. Bei der Darstellung dieser Säure im größeren Maßstabe zieht man sie zweckmäßig erst mit einer kleinen Menge Eisessig aus (wobei die Hauptmenge ungelöst bleibt), um etwas gleichzeitig entstehende Monocarbonsäure zu entfernen, die, in Eisessig viel löslicher, zugleich mit etwas Dicarbonsäure in die Mutterlauge übergeht. Aus dem löslichsten Teil der Mutterlauge fällt man dann die

4,4'-Dimethyl-diphenyl-monocarbonsäure,  $C_{12}H_7(CH_3)_2(CO_2H)$ , und krystallisiert sie aus Alkohol um. Ihr Schmelzpunkt lag bei 197°.

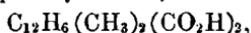
0.1555 g Sbst.: 0.4486 g  $CO_2$ , 0.0843 g  $H_2O$ . — 0.1686 g Sbst.: 0.4870 g  $CO_2$ , 0.0929 g  $H_2O$ . — 0.1766 g Sbst.: 8.14 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH. — 0.1619 g Sbst.: 7.26 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH.

$C_{15}H_{14}O_2$ . Ber. C 79.64, H 6.19, 1 Mol. NaOH 17.69.

Gef. » 78.68, 78.78, » 6.08, 6.18, » » 18.43, 17.69.

Die Säure enthielt also noch eine kleine Menge Dicarbonsäure.

4,4'-Dimethyl-diphenyl-2,3'(?)-dicarbonsäure,



verliert beim Trocknen auf 130° kein Wasser und läßt sich sogar im Tiegel unverändert sublimieren. Man erhielt dabei ein weißes, schneeiges Sublimat, welches die Eigenschaften der Säure zeigte und bei der Analyse die zugehörigen Zahlen gab<sup>1)</sup>.

0.1245 g Sbst.: 0.3218 g  $CO_2$ , 0.0572 g  $CO_2$ .

$C_{16}H_{14}O_4$ . Ber. C 70.49, H 5.15.

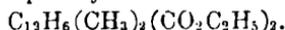
Gef. » 71.11, » 5.19.

Die Säure ist übrigens, wie ergänzend bemerkt sein mag, in Wasser und in Äther fast unlöslich, in Benzol schwer löslich. Da die Säure, im Gegensatz zu Diphensäure<sup>2)</sup>, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, kein Anhydrid ergeben hatte<sup>3)</sup>, wurde sie jetzt zum gleichen Zweck<sup>4)</sup> mit ihrem fünffachen Gewicht Chloracetyl 4 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt und das Produkt, wie für Diphensäureanhydrid angegeben, aus Alkohol umkrystallisiert. Das in Alkali unlösliche Produkt erwies sich aber nicht als das Anhydrid, sondern als der

<sup>1)</sup> Hiernach ist meine Bemerkung über diese Sublimation B. 44, 1455 [1911], Z. 16 v. o. zu berichtigen.

<sup>2)</sup> A. 247, 263 [1888]. <sup>3)</sup> B. 44, 1455 [1911]. <sup>4)</sup> B. 10, 326 [1877].

## 4.4'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonssäure-äthylester,



Die bei 66—67° schmelzende chlorfreie Verbindung ergab:

0.1808 g Sbst.: 0.4853 g CO<sub>2</sub>, 0.1097 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.61, H 6.74.

Gef. » 73.22, » 6.74.

Der Methyl ester, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, aus der Säure und salzsäurehaltigem Methylalkohol dargestellt, schmilzt, aus Methylalkohol unkrystallisiert, bei 113—115°.

0.1793 g Sbst.: 0.4741 g CO<sub>2</sub>, 0.1053 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.11, » 6.50.

Die Entstehung des Äthylesters aus dem Produkte der Einwirkung von Chloracetyl auf die Säure beruht aber nicht auf der Bildung des Säureanhydrids, sondern des Säurechlorids unter den genannten Reaktionsbedingungen, wie Folgendes zeigt:

4.4'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonssäurechlorid, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO.Cl)<sub>2</sub>. Aus dem Rohrinhalt wurde das Chloracetyl schnell weggekocht, der unlösliche Rückstand unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit Petroläther gewaschen und im Paraffinexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Krystalle schmolzen bei 170—171°.

0.1787 g Sbst.: 0.4128 g CO<sub>2</sub>, 0.0665 g H<sub>2</sub>O. — 0.1832 g Sbst.: 0.1716 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 62.54, H 3.91, Cl 23.12.

Gef. » 62.98, » 4.14, » 23.15.

Die Bildung des Säurechlorids an Stelle des Anhydrids in der Chloracetylreaktion deutet wohl daraufhin, daß bei dieser Säure eine gewisse Schwierigkeit der Anhydridbildung besteht. Man gelangt indessen doch zu dem:

4.4'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonssäureanhydrid, wenn man die Säure mit ihrem 10-fachen Gewicht Essigsäureanhydrid 5 Stunden oder so lange auf 160—170° erhitzt, bis beim Erkalten alles so gut wie gelöst ist. Das Essigsäureanhydrid wird bis zum Erstarren der Masse weggekocht, das Feste auf Ton abgesaugt und aus Xylol umkrystallisiert. Man erhält schöne, lange Nadeln, die bei 286° schmelzen.

0.1305 g Sbst.: 0.3641 g CO<sub>2</sub>, 0.0571 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.18, H 4.76.

Gef. » 76.09, » 4.86.

Die Substanz ist in Äther, Benzol, Eisessig schwer, in siedendem Essigsäureanhydrid leicht löslich. In kalter Soda ist sie unlöslich,

geht aber leicht in die Säure über. Ob ein inneres oder äußeres Anhydrid vorliegt, wurde nicht festgestellt.

Diphenyl-4.4'.2.3'(?)-tetracarbonsäure,  $C_{12}H_6(CO_2H)_4$ . Für die Oxydation der vorstehenden Dicarbonsäure zur Tetracarbonsäure mit Kaliumpermanganat wurden die oben (S. 1194) angegebenen Bedingungen eingehalten. Man erhält dabei 85 % der theoretischen Menge an Tetracarbonsäure. Beim Ansäuern ihrer mäßig konzentrierten alkalischen Lösung fällt die Säure nicht oder nur teilweise aus. Auch nach starkem Einkochen der Lösung scheidet sie sich meist nicht gleich, sondern erst tags darauf, dann aber so vollständig aus, daß 100 ccm Wasser von 15° nur noch wenige Milligramm Säure enthielten. Die trockne Säure schmilzt bei 290° und sublimiert dann. Sie löst sich nur langsam in siedendem Wasser und ist von den hier abgehandelten Tetracarbonsäuren die darin schwerstlösliche; sehr leicht löst sie sich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in siedendem Benzol. Aus Wasser zweimal umkrystallisiert, enthält sie 2 Mol. Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

0.3894 g Sbst. verloren bei 100° bis zur Konstanz 0.0382 g  $H_2O$ . —  
0.7366 g Sbst. verloren bei 100° bis zur Konstanz 0.0754 g  $H_2O$ . — 0.1602 g  
Sbst. (bei 100° getr.): 0.3435 g  $CO_2$ , 0.0437 g  $H_2O$ . — 0.1606 g Sbst. (bei  
100° getr.): 0.3423 g  $CO_2$ , 0.0502 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{10}O_8 + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  9.84. Gef.  $H_2O$  9.80, 10.23.

$C_{16}H_{10}O_8$ . Ber. C 58.18, H 3.03.

Gef. » 58.48, 58.12, » 3.06, 3.47.

Die Tetrabazizität der Säure ergab sich aus der Titrierung:

0.0861 g Sbst.: 10.75 ccm,  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$C_{16}H_{10}O_8 : 4KOH$ . Ber. KOH 67.88. Gef. KOH 68.70.

Bei 125° erleidet aber die krystallwasserfreie Säure noch einen Gewichtsverlust, der allerdings so langsam fortschreitet, daß er in 6 Stunden nur 1.7 % betrug, sich aber als Wasserverlust in den Analysenzahlen erkennen läßt:

0.1621 g Sbst.: 0.3504 g  $CO_2$ , 0.0450 g  $H_2O$ .

Gef. C 58.96, H 3.11.

Die Gewichtsabnahme dauert aber bei weiterem Erhitzen fort, um schließlich fast ganz aufzuhören. Ein Wegsublimieren von Substanz findet dabei nicht statt. Substanz, welche tagelang auf 120—125° (I), und solche, welche 40 Stunden im Vakuum bei 130° getrocknet war (II), ergab Zahlen, welche nahezu einem Monoanhydrid,  $C_{16}H_8O_7$ , entsprechen.

I. 0.1677 g Sbst.: 0.3743 g  $CO_2$ , 0.0412 g  $H_2O$ . — II. 0.1659 g Sbst.:  
0.3685 g  $CO_2$ , 0.0413 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_8O_7$ . Ber. C 61.53, H 2.56.

Gef. » I. 60.90, II. 60.58, » I. 3.03, II. 2.79.

Die Wasserstoffzahlen zeigen, daß der Gewichtsverlust mindestens zum größeren Teil von Wasserverlust herrührt. Zu Hilfe genommene Titrierungen zeigten aber doch, daß gleichzeitig etwas Kohlensäure (ca.  $\frac{1}{3}$  des Gewichtsverlusts) entwichen ist. Diese Diphenyltetracarbonsäure scheint also, wenn auch langsam und erst bei  $125^{\circ}$ , ein Monoanhydrid zu bilden. Es wurde nun versucht, ob dieses Anhydrid etwa durch Behandlung der Säure mit Chloracetyl (4 Stunden im Rohr bei  $130^{\circ}$ ) erhältlich sei. Das Produkt war aus Eisessig umkrystallisiert worden. Bei  $120$ — $121^{\circ}$  getrocknet, zeigte es wieder die langsame Gewichtsabnahme, war aber nach 20 Stunden für diese Temperatur konstant. Es schmolz bei  $290^{\circ}$  und gab die Zahlen für Monoanhydrid:

0.1624 g Sbst.: 0.3676 g  $\text{CO}_2$ , 0.0341 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_7$ . Ber. C 61.53, H 2.56.  
 Gef. » 61.73, » 2.35.

Anscheinend hatte das Erhitzen mit Chloracetyl zwar Anhydrid gebildet, das aber beim Umkrystallisieren aus Eisessig zum Teil wieder zu Säure geworden war, die nunmehr beim langen Trocknen in Anhydrid überging.

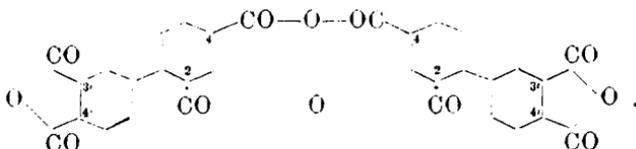
Daher wurde die Behandlung der Säure mit Chloracetyl wiederholt (4 Stunden bei  $140$ — $150^{\circ}$ ), diesmal aber nach Verjagen des Chloracetyls schnell auf Ton gestrichen und dann aus Toluol umkrystallisiert. Die Substanz schmolz bei  $290$ — $292^{\circ}$  und war chlorfrei. Bei  $120$ — $125^{\circ}$  wurde sie bald gewichtskonstant.

0.1605 g Sbst.: 0.3847 g  $\text{CO}_2$ , 0.0317 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1393 g Sbst.: 0.3337 g  $\text{CO}_2$ , 0.0270 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_6$ . Ber. C 65.31, H 2.04.  
 Gef. » 65.37, 65.33, » 2.21, 2.17.

In kalter Soda löst sich die Verbindung erst nach längerer Zeit auf.

Unerwarteterweise besitzt diese Verbindung die Zusammensetzung des Dianhydrids. Vielleicht liegt hier ein gemischt äußeres und inneres Anhydrid etwa folgender Formel vor:



Vielleicht liegen hier neue Reaktionen des Chloracetyls bei höherer Temperatur gegen nicht *ortho*-ständige Polycarbonsäuren vor, die demnächst eingehender untersucht werden sollen.

Die Diphenyl-4.4'.2.3'(?)-tetracarbonsäure gibt beim Zusammenschmelzen mit Resorcin (ohne Chlorzink) ein orangefarbenes Fluorescein, das viele Scheurersche Beizen lebhaft, die gewöhnlichen nur schwach färbt.

Diphenyl-4.4'.2.3'(?)-tetracarbonsäure-methylester,  $C_{12}H_6(CO_2CH_3)_4$ , aus der Säure durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure erhalten. Das wasserunlösliche Produkt wurde mit Soda geschüttelt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 99–100°.

0.1736 g Stbst.: 0.3955 g  $CO_2$ , 0.0781 g  $H_2O$ . — 0.5300 g Stbst.: 9.3750 g Phenol,  $t-t' = 1.12^\circ$ .

$C_{20}H_{18}O_8$ . Ber. C 62.17, H 4.66, Mol. 386.

Gef. » 63.12, » 4.93, » 363 (nach Eykman in Phenol).

3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-dicarbonsäure,  
 $C_{12}H_6(CH_3)_2(CO_2H)_2$ .

*m,m'*-Ditoloyl, aus *m*-Jod-toluol mit Kupferpulver nach Ullmann dargestellt, wird von Oxalylchlorid etwas langsamer angegriffen, so daß man die Reaktion zweckmäßig 3–4 Tage, jedenfalls so lange verlaufen läßt, bis eine Probe, mit wäßriger Salzsäure behandelt, keinen öligen, sondern einen festen Rückstand läßt. Die Ausbeute an Säure ist gut (über 70 %), Chinon entsteht dabei nicht. Die Säure ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Wasser sehr wenig, in Äther fast unlöslich und schmilzt über 300°. Sie erschien einheitlich, der löslichste (I) und schwerstlöslichste Teil (II) gaben dieselben Zahlen, doch scheint, den Analysen nach, eine kleine Menge Monocarbonsäure beigemischt zu sein.

I. 0.1654 g Stbst.: 0.4353 g  $CO_2$ , 0.0770 g  $H_2O$ . — II. 0.1681 g Stbst.: 0.4406 g  $CO_2$ , 0.0798 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{14}O_4$ . Ber. C 71.11, H 5.18.

Gef. » I. 71.78, II. 71.48, » I. 5.21, II. 5.32.

Die Säure ist offenbar mit der von R. Löwenherz<sup>1)</sup> auf anderem Wege in meinem Laboratorium dargestellten identisch, doch reichen dessen Angaben zu einem Vergleich nicht aus.

Der Methylester dieser Säure,  $C_{12}H_6(CH_3)_2(CO_2CH_3)_2$ , krystallisiert aus Methylalkohol in seideglänzenden Nadeln, welche bei 137° schmelzen.

0.1646 g Stbst.: 0.4394 g  $CO_2$ , 0.0917 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{18}O_4$ . Ber. C 72.47, H 6.04.

Gef. » 72.81, » 6.24.

Der Äthylester schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 77–78°. — Bei der Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in der früher angegebenen Weise wird mit guter Ausbeute die

<sup>1)</sup> B. 25, 1037 [1892].

Diphenyl-3.3'.4.4'-tetracarbonsäure (3.4.3'.4'-Diphthalsäure),  
 $C_{12}H_6(CO_2H)_4$ ,

erhalten und durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, in dem sie etwas leichter als die vorhergehende Tetracarbonsäure löslich ist. Sie schmilzt über  $300^\circ$  unter Gasentwicklung.

Ihr Methyl ester krystallisiert aus Methylalkohol in wasserklaren, kleinen Prismen, deren Schmelzpunkt von anfangs  $91^\circ$  bei mehrfachem Umkrystallisieren auf  $99-100^\circ$  stieg. Der Ester ergab bei der Analyse:

0.1564 g Sbst.: 0.3575 g  $CO_2$ , 0.0665 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{18}O_8$ . Ber. C 62.17, H 4.66.

Gef. » 62.34, » 4.77.

Diese Säure ist mit der von Löwenherz<sup>1)</sup> zuerst dargestellten, aber nicht besonders weitgehend beschriebenen identisch. Von den hier und im Folgenden beschriebenen Diphenyl-tetracarbonsäuren ist sie die einzige schon bekannte, da die Diphenyl-2.3.5.6-tetracarbonsäure von Michael und Becher<sup>2)</sup> ihrer Entstehungsweise nach die Carboxyle in der angegebenen Stellung und sämtlich in dem gleichen Benzolkern enthält.

Die Säure sublimiert nicht in den langen Nadeln des Phthalsäureanhydrids, vielmehr recht schwierig in schneeigen Flocken, wohl als Anhydrid.

Beim Schmelzen mit Resorcin (ohne Chlorzink) gibt die Diphthalsäure, wie auch Löwenherz hervorhebt, mit der größten Leichtigkeit und Ausgiebigkeit ein schönes Fluorescein, dessen Analysenzahlen hier, wie bei dem Fluorescein aus Diphenyl-4.2.4'.3'-tetracarbonsäure nicht angeführt werden, weil sie zu mehreren denkbaren Formeln der Fluoresceine stimmen. Das der Diphthalsäure ist das farbenreichste und die Beizen am stärksten, auch die gewöhnlichen Beizen noch stark färbende Fluorescein.

Diphenyl-3.4.3'.4'-tetracarbonsäure-dianhydrid (Diphthalsäure-dianhydrid),  $(C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O)_2$ . Die Säure enthielt lufttrocken zwischen  $1-1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, wie auch aus folgender Analyse der lufttrocknen Säure hervorgeht.

0.1834 g Sbst.: 0.3670 g  $CO_2$ , 0.0646 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{10}O_8 + 1H_2O$ . Ber. C 55.17, H 3.45.

$C_{16}H_{10}O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . » » 53.78, » 3.64.

Gef. » 54.58, » 3.95.

Beim Trocknen auf  $100^\circ$  nahm die lufttrockne Säure anfangs sehr schnell, offenbar durch Verlust des Krystall-, dann sehr langsam, offenbar durch Ab-

<sup>1)</sup> B. 26, 2486 [1893].    <sup>2)</sup> C. 1898, I, 732; 1908, II, 1360.

gabe des Konstitutionswassers, ab, so daß die letzte Abnahme bei 100° innerhalb 9 Stdn. nur noch  $\frac{1}{2}$  mg (0.12 %) betrug. Der Gesamtgewichtsverlust betrug nach 37 Stdn. 17.18 %. Für  $3\frac{1}{2}$  Mol. Wasser ( $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystall-, 2 Mol. Konstitutionswasser) berechnen sich 17.64 %  $H_2O$ . Die so getrocknete Substanz gab:

0.1629 Sbst.: 0.3795 g  $CO_2$ , 0.0373 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_6O_6$ . Ber. C 65.31, H 2.04.

Gef. » 63.54, » 2.57,

also nahezu die berechneten Zahlen für das Dianhydrid. Bei 115° bis zur Konstanz (16 Stdn.) getrocknet, gab eine neue Menge Säure jetzt scharfe Zahlen für das Dianhydrid:

0.1615 g Sbst.: 0.3851 g  $CO_2$ , 0.0339  $H_2O$ .

Gef. C 65.03, H 2.35.

Das Dianhydrid ist in Soda schwer löslich. Die Leichtigkeit des Übergangs in ihr Dianhydrid schon beim Erwärmen auf 100—115° unterscheidet diese Tetracarbonsäure von ihren Isomeren. Bei höherem Erhitzen auf 125—130° spaltet die Säure weiterhin auch etwas Kohlen-säure ab.

Der Bericht über die Dimethyl-diphenyl-dicarbon-säure aus *o, o'*-Ditolyl und deren durch Oxydation dargestellte Diphenyltetracarbonsäure befindet sich in der nachfolgenden Arbeit von W. Rahts.

2.4.2'.4'-Tetramethyl-diphenyl-dicarbon-säure,

$C_{12}H_4(CH_3)_4(CO_2H)_2$ .

Vom käuflichen Xylidin (1:3:4 =  $CH_3:CH_3:NH_2$ ) über Jodxylol leicht darstellbares 2.4.2'.4'-Tetramethyl-diphenyl geht, mit Oxalylchlorid +  $AlCl_3$  in gewohnter Weise behandelt, in die Dicarbon-säure (Ausbeute ca. 85 % der theoretischen) über, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich und daraus umkrystallisierbar ist, und bei 320—322° schmilzt. Ein Chinon wird nicht gebildet.

0.1670 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.4410 g  $CO_2$ , 0.0913 g  $H_2O$ . —  
0.1827 g Sbst.: 12.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{18}H_{18}O_4$ . Ber. C 72.49, H 6.04, NaOH (2 Mol.) 26.71.

Gef. » 72.02, » 6.13, » 26.85.

Diphenyl-2.2'.4.4'.6.6' (?) - hexacarbonsäure,  $C_{12}H_4(CO_2H)_6$ , entsteht bei der Oxydation der vorstehenden Säure mit Kaliumpermanganat. Da die aus der Oxydation hervorgehende Säure in Wasser sehr leicht löslich ist, muß nach Zerstörung des überschüssigen Permanganats durch Alkohol das alkalische Filtrat bis zur beginnenden Ausscheidung abgedampft und dann angesäuert werden. Auch so fällt die Säure nicht aus, sondern scheidet sich erst nach längerem starkem Reiben und 24-stündigem Stehen ab. Ebenso muß man beim Umkrystallisieren aus wenig Wasser verfahren. Die Säure ist in Äther, Chloro-

form und siedendem Toluol fast unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Die bei 100° getrocknete Säure verlor bei 8-stündigem Trocknen bei 115—120° nicht an Gewicht (II):

I. 0.1692 g Stbst.: 0.3182 g CO<sub>2</sub>, 0.0368 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1745 g Stbst.: 0.3302 g CO<sub>2</sub>, 0.0375 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>12</sub>. Ber. C 51.68, H 2.39.

Gef. » I. 51.29, II. 51.61. » I. 2.44, II. 2.41;

sie ist 6-basisch:

0.2055 g Stbst.: 29.10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>12</sub>:6NaOH. Ber. NaOH 57.46. Gef. NaOH 56.63.

Die Schmelze mit Resorcin löst sich in Ammoniakwasser mit starker, grüner Fluorescenz.

Diphenyl-hexacarbonsäure-methylester, C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. Durch Verestern der Säure dargestellt; bildet, aus Methylalkohol krystallisiert, kleine, in Soda unlösliche Nadeln vom Schmp. 202—204°.

0.1732 g Stbst.: 0.3585 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>12</sub>. Ber. C 57.37, H 4.38.

Gef. » 56.45, » 4.34.

Es wurden noch Methylbestimmungen nach Zeisel (unter Zusatz von je 2 ccm Eisessig + 2 ccm Essigsäureanhydrid zur Jodwasserstoffsäure) und eine Molekulargewichts-Bestimmung in Phenol nach Eykman ausgeführt:

0.1588 g Stbst.: 0.4160 g AgJ. — 0.1280 g Stbst.: 0.3676 g AgJ. — 0.3231 g Stbst.: 12.88 g Phenol, t—t' 0.41°.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>12</sub>. Ber. 6 CH<sub>3</sub> 17.9, Mol.-Gew. 502.

Gef. » 16.7, 18.3, » 441.

Hiernach scheint der Ester noch eine kleine Menge Säure enthalten zu haben.

Oxydation des Dimethyl-phenanthren-chinons:

9.10-Phenanthrenchinon-2-monocarbonsäure, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>(CO<sub>2</sub>H)O<sub>2</sub>.

Die zum Zweck der Gewinnung der Diphenyl-2.2'.4.4'-tetracarbonsäure vorgenommene Oxydation des Dimethylphenanthrenchinons verlief nicht in dem erwarteten Sinne. Zur Oxydation wurde die von Graebe und Aubin<sup>1)</sup> zur Darstellung von Diphensäure aus Phenanthrenchinon benutzte wäßrig-schwefelsaure Chromsäuremischung verwendet. Stundenlanges Kochen war dabei erforderlich. Das unlösliche rote Chinon schien dabei nicht wesentlich verändert. In der wäßrigen Lösung ließ sich eine Tetracarbonsäure des Diphenyls nicht nachweisen. Die unlösliche rote Substanz ließ sich dagegen durch Sodalösung zerlegen in noch unverändertes Dimethylphenanthrenchinon, das in Soda ganz unlöslich ist, und eine mit oranger Farbe in Lösung gehende Säure, die aus der Lösung beim Ansäuern in orangefarbenen Flocken ausfällt, die

<sup>1)</sup> A. 247, 273 [1888].

nun in kalter Soda spielend löslich, also eine Säure sind. Sie sind in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol unlöslich, sehr schwer löslich auch in siedendem Alkohol und Aceton und auch in siedendem Eisessig viel schwerer als das Ausgangschinon. Aus letzterem krystallisieren sie nach teilweisem Wegkochen des Eisessigs in roten Nadeln, die äußerlich dem Dimethyl-phenanthrenchinon sehr ähneln. Bei 310° sind sie noch nicht geschmolzen. Besser führt man die Oxydation in Eisessiglösung mit anfangs allmählich zufließender essigsaurer Chromsäurelösung, von der aber ein großer Überschuß verwendet werden muß, durch 1—2-stündiges Kochen am Kühler aus. Nach Aufarbeiten und Trennen mit Soda wie oben läßt sich der wieder in Eisessig gelöste Rückstand von neuem oxydieren. Die Ausbeute an der roten Säure läßt aber viel zu wünschen übrig. Es wurden an solcher nur etwa 20% vom angewandten Chinon erhalten, der Rest wird allmählich zerstört.

Die Analysensubstanz enthielt noch 0.49% Asche, welche in Abzug gebracht sind.

0.1703 g Sbst.: 0.4457 g CO<sub>2</sub>, 0.0566 g H<sub>2</sub>O. — 0.1627 g Sbst.: 0.4259 g CO<sub>2</sub>, 0.0545 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.43, H 3.17.  
Gef. » 71.38, 71.39, » 3.73, 3.70.

Bei vorsichtigem Erhitzen im Tiegel sublimiert die Substanz unzersetzt in kleinen roten Nadelchen. Schnelles Erhitzen, um die Substanz in Kohlensäure und Phenanthrenchinon zu spalten, führte zu fast vollständiger Verkohlung. Auch bei hohem Erhitzen mit Kalkpulver wurde die Substanz zerstört. Weshalb bei der Oxydation die eine Methylgruppe verloren geht, wurde nicht ermittelt.

Werner und Ney<sup>1)</sup> haben zwei auf anderem Wege gewonnene isomere 9.10-Phenanthrenchinon-2- (und do. -3-) -carbonsäuren beschrieben, mit deren ersterer die vorstehende Säure offenbar identisch ist.

4.4'-Dianisol-monocarbonsäure, C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (siehe Einleitung). Die Carboxylierung des Dianisols durch Oxalylchlorid verläuft sehr langsam und unvollständig, so daß man die Reaktion 4—5 Tage sich selbst überließ. 12-stündiges Erhitzen der Mischung von Dianisol und Oxalylchlorid, unter Weglassung des Aluminiumchlorids, im Rohr auf 160° führte auch nur zu demselben Ergebnis. Nach Behandlung des Produkts mit Salzsäure zieht man den Rückstand kochend mit nur so viel Soda aus, daß die Lösung eben alkalisch ist, da die Säure ein schwer lösliches Natriumsalz bildet. Aus

<sup>1)</sup> A. 321, 356 [1902].

dem Filtrat scheidet man durch überschüssige Soda das Natriumsalz ab, das in glitzernden Kryställchen ausfällt, und stellt daraus die Säure dar, die man aus Benzol oder Alkohol in Nadeln erhält, die bei 180° schmelzen. Die Ausbeute betrug nicht über 15%. Beim Titrieren erwies sie sich als einbasisch.

0.1680 g Sbst.: 0.4297 g CO<sub>2</sub>, 0.0823 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69.76, H 5.43.

Gef. » 69.75, » 5.44.

Im ersten Teil dieser Arbeit bin ich von Hrn. Dipl.-Ing. K. Wolf und Dr.-Ing. F. Landsberger wirksam unterstützt worden.

### W. Rahts: Reaktion von Oxalylchlorid mit Toluol, Xylol, Tolyphenylmethan und *o, o'*-Ditoly.

Die Reaktionsverhältnisse sind überall die von C. Liebermann (s. oben) angegebenen. Es wurden nur Säuren in durchweg guter Ausbeute von 70–95% erhalten<sup>1)</sup>. Bei den monophenylierten Kohlenwasserstoffen entstanden nur Monocarbonsäuren, und zwar die bekannten, *p*-Toluylsäure aus Toluol, die *o*-Xylyl-4-carbonsäure aus *o*-Xylol, die *m*-Xylyl-4-carbonsäure aus *m*-Xylol und die *p*-Xylyl-2-carbonsäure aus *p*-Xylol, so daß also auch der mittels des Oxalylchlorids (bei Gegenwart von Aluminiumchlorid) eingeführte Säurechloridrest wie die meisten Substituenten vornehmlich die *para*-Stellung oder, wenn diese besetzt ist, die *ortho*-Stellung zur Methylgruppe aufsucht. Beim Tolyphenylmethan, Ditolyphenylmethan und *o, o'*-Ditoly entstanden nur Dicarbonsäuren. Auch bei diesen Verbindungen bildeten sich keine Chinone.

Methylbenzoesäuren. Es kamen zur Reaktion Toluol und die 3 Xylole. Je 2 g der Substanz wurden im Rohr mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt, mit 6 g Oxalylchlorid versetzt und unter guter äußerer Kühlung allmählich 4 g AlCl<sub>3</sub> hinzugefügt. Die weitere Verarbeitung geschah in der von C. Liebermann angegebenen Weise.

Toluol gab eine Ausbeute von 65% an *p*-Toluylsäure. Schmp. 177°.

0.1590 g Sbst.: 0.4145 g CO<sub>2</sub>, 0.0868 g H<sub>2</sub>O. — 0.1191 g Säure verbrauchten 8.9 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. NaOH.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.59, H 5.88, NaOH 29.41.

Gef. » 71.09, » 6.07, » 29.89.

2 g *o*-Xylol gaben 3 g *p*-Xylylsäure. Weiße Nadeln. Schmp. 163°.

0.1875 g Sbst.: 0.4915 g CO<sub>2</sub>, 0.1148 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.00, H 6.67.

Gef. » 71.49, » 6.80.

<sup>1)</sup> Aus Benzol hat schon Staudinger mit Oxalylchlorid Benzoesäure in quantitativer Ausbeute erhalten (B. 41, 3561, 3566 [1908]).

Aus *p*-Xylol entstand, ebenfalls fast quantitativ, Isoxylylsäure,  $C_6H_3(CH_3)_2.CO_2H$ -1.4.2.

0.1099 g verbrauchten beim Titrieren 7.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.  
 $C_9H_{10}O_2$ . Ber. NaOH 26.66. Gef. NaOH 26.57.

Das *m*-Xylol trat nicht quantitativ in Reaktion; unter den gleichen Bedingungen wurde nur eine Ausbeute von 40—50 % erzielt, und das Reaktionsprodukt war durch eine in Soda unlösliche Substanz verschmiert. Beim Umkrystallisieren der ausgefällten Säure aus Alkohol wurden farblose Nadeln von *m*-Xylol-4-carbonsäure, Schmp. 126°, erhalten.

*p*-Tolyl-phenyl-methan-dicarbonssäure,  $CO_2H.(CH_3)C_6H_3.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ . Das *p*-Tolylphenylmethan wurde nach Bourget aus Toluol und Benzoylchlorid über das Tolyphenylketon dargestellt <sup>1)</sup>. 5 g des Kohlenwasserstoffs wurden in einem mit Rührwerk, Quecksilberschluß und Kühler versehenen Kolben in 30 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 12 g Oxalylchlorid versetzt und unter ständigem Rühren bei guter Eiskühlung allmählich 4 g  $AlCl_3$  hinzugegeben, wobei die Masse heftig reagierte; nach einigen Stunden wurden weitere 4 g  $AlCl_3$  hinzugefügt und die Masse 24 Stunden sich selbst überlassen. Die wie üblich erhaltene Säure wurde über das lösliche Calciumsalz gereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Blättchen, Schmp. 337°.

0.1723 g Sbst.: 0.4458 g  $CO_2$ , 0.0833 g  $H_2O$ . — 0.1236 g verbrauchten 9.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{16}H_{14}O_4$ . Ber. C 71.11, H 5.18, NaOH 29.63 (für 2 Mol. NaOH).  
 Gef. » 70.57, » 5.37, » 29.87.

Die Titration zeigt, daß eine Dicarbonssäure vorliegt. Die Säure ist in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Äther, Alkohol, Eisessig ziemlich leicht löslich, in Wasser fast unlöslich. Sie bildet mit den Alkalien und Erdalkalien lösliche Salze, während die Schwermetallsalze unlöslich sind. Das Silbersalz ergab:

0.1243 g Sbst.: 0.0554 g Ag.  
 $C_{16}H_{12}O_4.Ag_2$ . Ber. Ag 44.63. Gef. Ag 44.57.

Der Dimethylester,  $C_{14}H_{12}(CO_2CH_3)_2$ , aus dem Silbersalz mit  $CH_3J$  im Rohr bei 100° dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 94°.

0.1637 g Sbst.: 0.4329 g  $CO_2$ , 0.0919 g  $H_2O$ .  
 $C_{18}H_{18}O_4$ . Ber. C 72.48, H 6.04.  
 Gef. » 72.12, » 6.24.

<sup>1)</sup> Bl. [3] 15, 945 [1896]; B. 32, 1053 [1899].

*p,p*-Ditölyl-methan-dicarbonssäure,  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})]_2$ .

Das zur Verwendung kommende *p,p'*-Ditölylmethan wurde nach Weiler durch Kondensation von Methylal und Toluol mit Schwefelsäure und Eisessig dargestellt<sup>1)</sup> und der Kohlenwasserstoff, wie oben angegeben, mit Oxalylchlorid behandelt. Die über das Bariumsalz gereinigte Säure wurde aus Eisessig umkrystallisiert, ihr Schmelzpunkt lag über 300°.

0.1723 g Sbst.: 0.4501 g  $\text{CO}_2$ , 0.0797 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. » 71.25, » 5.14.

Sie ist in Alkohol, Äther, Eisessig löslich und bildet mit Alkalien und Erdalkalien lösliche Salze.

*o,o'*-Ditölyl-dicarbonssäure,  $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3.\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ .

*o,o'*-Ditölyl wurde nach Ullmann aus *o*-Jodtoluol mittels Kupferpulver dargestellt<sup>2)</sup>. Bei der Behandlung mit Oxalylchlorid erhielt man zwar ein schwach gefärbtes Produkt, aus dem sich aber kein Chinon isolieren ließ, sondern lediglich eine Dicarbonssäure in einer Ausbeute von 70—80 %. Es empfiehlt sich auch hier, die Säure über das Calciumsalz zu reinigen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die Säure bei 287°. Sie bildet farblose Blättchen, ist in Äther, Alkohol, Eisessig leicht löslich, in Ligroin unlöslich, in Wasser sehr wenig löslich. Ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind wasserlöslich, das Silber- und Bleisalz unlöslich.

0.1768 g Sbst.: 0.4629 g  $\text{CO}_2$ , 0.0818 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1588 g verbrauchten 11.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Ber. C 71.11, H 5.18, NaOH 29.63 (2-basisch).

Gef. » 71.40, » 5.14, » 29.48.

Das Silbersalz ergab:

0.1585 g Sbst.: 0.2325 g  $\text{CO}_2$ , 0.0330 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0705 g Ag.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ag}_2$ . Ber. C 39.68, H 2.48, Ag 44.63.

Gef. » 40.00, » 2.31, » 44.50.

Dimethylester,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ . Mit salzsäurehaltigem Methylalkohol am Rückflußkühler gekocht, wurde die Säure leicht esterifiziert. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet der Ester farblose Nadeln vom Schmp. 124°.

0.1734 g Sbst.: 0.4588 g  $\text{CO}_2$ , 0.0992 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Ber. C 72.48, H 6.05.

Gef. » 72.16, » 6.36.

Diphenyl-tetracarbonssäure,  $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

Analog der Oxydation der *p,p'*-Ditölyldicarbonssäure zur Diphenyl-tetracarbonssäure (s. oben) wurde auch die *o,o'*-Ditölyldicarbonssäure

<sup>1)</sup> B. 7, 1181 [1874].

<sup>2)</sup> A. 332, 42 [1904].

nach der dort angegebenen Vorschrift oxydiert. Die mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisierte Säure schmolz bei 334°.

0.1628 g Sbst.: 0.3496 g CO<sub>2</sub>, 0.0499 g H<sub>2</sub>O. — 0.1492 g verbrauchten 18.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 58.18, H 3.03, NaOH 48.48 (4-basisch).

Gef. » 58.57, » 3.40, » 48.26.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich; in Alkohol und in Eisessig ist sie stark, in Äther und Ligroin sehr schwer löslich. Die Schmelze mit Resorcin (ohne Chlorzink) besitzt in alkalischer Lösung nur schwache Fluorescenz.

Ihr Tetramethylester, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, schmilzt bei 141°.

0.1640 g Sbst.: 0.3718 g CO<sub>2</sub>, 0.0734 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 62.18, H 4.66.

Gef. • 61.83, » 4.98.

### Profulla Mitter: Reaktion von Oxalylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Diphenylmethan, Dibenzyl, Triphenylmethan und Stilben.

Im allgemeinen wurde die von Liebermann beschriebene Carboxylierungs- und dessen Isolierungsmethode der Säuren mit gelegentlichen kleinen Abweichungen befolgt. In allen Fällen wurden gleichzeitig zwei Säuren erhalten, von denen die höher carboxylierte in der Carboxylzahl der Zahl der vorhandenen Phenyle entsprach. Beim Triphenylmethan entsteht vielleicht auch noch eine dritte — die Monocarbonsäure —, aber in so geringer Menge, daß sie nicht isoliert wurde. Die von Stilben erhaltenen Mono- und Dicarbonsäuren besaßen zwar die Zusammensetzung dieser Säuren, erwiesen sich aber nicht mehr als ungesättigt und addierten weder selbst, noch in der Form ihrer Methylester Brom oder Wasserstoff. Offenbar gehören sie einer polymerisierten Form des Stilbens an. Der Versuch mit Stilben (in Schwefelkohlenstoff-Lösung) und Aluminiumchlorid ohne Zusatz von Oxalylchlorid zeigte denn auch, daß das Stilben unter den Bedingungen des Versuches durch das Aluminiumchlorid schon selbst in ein Harz verwandelt wird, welches ein polymeres Stilben zu sein scheint.

#### Diphenylmethan-4-monocarbonsäure,



Die aus der Reaktionsmasse von Diphenylmethan und Oxalylchlorid in einer Gesamtausbeute von 80—90% vom Ausgangsmaterial gewonnenen Säuren bestanden aus Mono- und Dicarbonsäure, welche über die löslichen Calciumsalze gereinigt und nachher mittels Benzol getrennt wurden. Die Monocarbonsäure ist in Benzol löslich, die Dicarbonsäure unlöslich. Die Monocarbonsäure ist auch leicht löslich

in Alkohol, Äther und Eisessig. Aus Benzol umkrystallisiert, schmolz sie bei 155—156°.

0.1436 g Sbst.: 0.4132 g CO<sub>2</sub>, 0.0739 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.24, H 5.66.

Gef. » 78.48, » 5.72.

Die Säure ist mit der von Zincke<sup>1)</sup> und später von Moses<sup>2)</sup> dargestellten Diphenylmethan-*p*-monocarbonsäure vom Schmp. 157—158° identisch.

Diphenylmethan-*p,p'*-dicarbonsäure, CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.

Die Säure, deren Ausbeute ca. 75% der Gesamtausbeute beträgt, ist in warmem Alkohol und Eisessig löslich, fast unlöslich in Äther und in Benzol. Sie sublimiert in feinen, bei 334—336° schmelzenden Nadeln.

0.1358 g Sbst.: 0.3526 g CO<sub>2</sub>, 0.0621 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.31, H 4.69.

Gef. » 70.81, » 5.08.

Die Diphenylmethan-*p,p'*-dicarbonsäure ist zuerst von Schöpff<sup>3)</sup> dargestellt und später von Duval<sup>4)</sup> weiter untersucht worden. Der Schmelzpunkt der Säure liegt nach Schöpff bei 290°, nach Duval bei 323°. Da Duval Schöpffsche Säure nitriert hat, habe ich zum Vergleich meine Säure nach derselben Vorschrift nitriert. Das Nitroprodukt schmolz bei 271°, während Duval 278° als Schmelzpunkt angibt. Da die anderen Eigenschaften gut mit einander stimmen, dürften die Säuren trotz des beobachteten geringen Schmelzpunktsunterschiedes identisch sein.

Dinitro-diphenylmethan-*p,p'*-dicarbonsäure, CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[NO<sub>2</sub>].COOH)<sub>2</sub>.

Löslich in Alkohol und Eisessig; unlöslich in Benzol und Äther. Aus Alkohol feine, bei 271° mit Zersetzung schmelzende Nadeln.

0.1400 g Sbst.: 0.2640 g CO<sub>2</sub>, 0.0412 g H<sub>2</sub>O. — 0.1244 g Sbst.: 9.7 ccm N (19.5°, 761 mm). — 0.1522 g Sbst.: 11.9 ccm N (17°, 757.5 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 52.02, H 2.89, N 8.09.

Gef. » 51.43, » 3.27, » 9.04, 8.95.

Diphenylmethan-*p,p'*-dicarbonsäure-dimethylester,  
CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Der Ester wurde beim Kochen der Säure mit salzsäurehaltigem Methylalkohol erhalten. Er krystallisiert aus Methylalkohol in feinen Nadeln, die bei 81—82° schmelzen.

<sup>1)</sup> A. **161**, 105 [1872].

<sup>2)</sup> B. **27**, 2325 [1894].

<sup>3)</sup> B. **33**, 2623 [1900].

<sup>4)</sup> C. r. **141**, 198.

0.1369 g Subst. im Vakuum getrocknet: 0.3625 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. > 72.21, > 5.95.

Dibenzyl-*p*-monocarbonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H (*p*).

10 g Dibenzyl wurden mit 25 g Oxalylchlorid, 17.5 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid und 150 ccm Schwefelkohlenstoff in der üblichen Weise behandelt. Die Ausbeute an roher Säure betrug 12%g. Sie bestand aus Mono- und Dicarbonsäure in ungefähr gleichen Mengen. Da die Monocarbonsäure in Eisessig löslich, die Dicarbonsäure unlöslich ist, so wurden sie durch kochenden Eisessig getrennt. Zur Analyse wurde die Monocarbonsäure über das lösliche Calciumsalz und dann das gut krystallisierende Natriumsalz gereinigt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Säure in feinen, bei 173–174° — nicht wie früher<sup>1)</sup> angegeben bei 228–230° — schmelzenden Nadeln. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

0.1535 g Subst.: 0.4481 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.64, H 6.19.

Gef. > 79.61, > 6.40.

Das Na-Salz, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Na, krystallisiert beim Eindampfen der wäßrigen Lösung in schimmernden Blättchen.

0.1369 g Subst. bei 130° getrocknet: 0.0414 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Na. Ber. Na 9.27. Gef. Na 9.79.

Ca-Salz, Ca(C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Aus Wasser feine Nadeln.

0.1096 g Subst. bei 130° getrocknet: 0.0316 g CaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca. Ber. Ca 8.16. Gef. Ca 8.48.

Bei der Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Benzoesäure und Terephthalsäure. Es liegt daher die bisher unbekannte Dibenzyl-*p*-monocarbonsäure vor.

Dibenzyl-*p,p'*-dicarbonsäure,

(*p*) CO<sub>2</sub>H.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H (*p'*).

Die Säure, deren Menge ungefähr 40–50% der Gesamtausbeute beträgt, ist in Eisessig fast unlöslich, unlöslich in Benzol, Alkohol und Äther. Sie konnte nicht umkrystallisiert werden. Zwecks Analyse wurde sie über den Methylester gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt über 320°.

0.1625 g Subst.: 0.4264 g CO<sub>2</sub>, 0.0857 g H<sub>2</sub>O. — 0.1598 g Subst.: 0.4181 g CO<sub>2</sub>, 0.0822 g H<sub>2</sub>O. — 0.1592 g Subst. verbrauchten: 11.70 ccm  $\frac{1}{10}$ -KOH.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.11, H 5.18, KOH 41.48 (für 2 Mol KOH).

Gef. > 71.56, 71.35, > 5.85, 5.72, > 41.15.

<sup>1)</sup> B. 44, 857 [1911].

Dibenzyl-*p,p'*-dicarbonsäure-dimethylester,  
 (*p'*)  $\text{CO}_2\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$  (*p*).

Der Ester ist mittels Phosphorpentachlorid und Methylalkohol leicht zu erhalten; in warmem Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich. Aus Methylalkohol krystallisiert er in Nadeln, die bei  $119^\circ$  schmelzen.

0.1528 g Sbst.: 0.4053 g  $\text{CO}_2$ , 0.0900 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.34, » 6.54.

Der Ester ist danach mit dem von Wolfenstein und Fischer<sup>1)</sup> dargestellten Dimethylester der Dibenzyl-*p,p'*-dicarbonsäure identisch. Danach ist auch die Dicarbonsäure die von Wolfenstein und Kattwinkel<sup>2)</sup> dargestellte Dibenzyl-*p,p'*-dicarbonsäure.

Triphenylmethan-dicarbonsäure,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH})_2$ .

7.5 g Triphenylmethan wurden mit 25 g Oxalylchlorid, 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 10 g Aluminiumchlorid in der üblichen Weise behandelt. Ausbeute 7.1 g. Die rohe Säure besteht aus der Di- und Tricarbonsäure in ungefähr gleichen Mengen, neben Spuren der Monocarbonsäure. Beim Behandeln mit kaltem Benzol geht die Monocarbonsäure neben etwas Dicarbonsäure in Lösung. Der Rückstand wird mit Toluol gekocht, wobei die Dicarbonsäure in Lösung geht und nach dem Erkalten krystallinisch ausfällt. Sie schmilzt unsharp unter Zersetzung gegen  $174^\circ$ . In Alkohol, Äther und Eisessig ist die Säure sehr leicht löslich. Die Barium- und Calciumsalze der Säure sind in Wasser leicht löslich.

0.1582 g Sbst.: 0.4356 g  $\text{CO}_2$ , 0.0713 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1480 g Sbst. verbrauchten: 9.05 ccm  $\frac{1}{10}\text{-NaOH}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Ber. C 75.90, H 4.82, NaOH 24.09 (für 2 Mol. NaOH).

Gef. » 75.09, » 5.00, » 24.45.

Es liegt also eine Triphenyl-dicarbonsäure vor. In der Literatur sind bisher zwei isomere Triphenylmethan-dicarbonsäuren bekannt — die von Hemilian<sup>3)</sup> dargestellte Triphenylmethan-2.4-dicarbonsäure vom Schmp.  $278^\circ$  und die von Bistrzycki und Gyr<sup>4)</sup> dargestellte Triphenyllessigsäure-4-carbonsäure, deren Schmelzpunkt bei  $246\text{--}247^\circ$  liegt. Sehr wahrscheinlich liegt hier die bisher unbekannte Triphenylmethan-4.4'-dicarbonsäure vor.

Triphenylmethan-tricarbonsäure,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH})_3$ .

Die Tricarbonsäure hält kleine Mengen der Dicarbonsäure sehr fest zurück, und erst nach 10-stündigem Extrahieren der rohen Säure

<sup>1)</sup> B. 37, 3216 [1904].

<sup>2)</sup> B. 34, 2423 [1901].

<sup>3)</sup> B. 19, 3068 [1886].

<sup>4)</sup> B. 37, 662 [1904].

mit Toluol, welches die Dicarbonsäure löst, gelang es, die Tricarbon- säure rein zu erhalten. Die Säure wurde mit Äther aufgenommen, filtriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. So erhielt ich die Säure in Schüppchen, die bei 215° unter Zersetzung schmelzen.

Die Säure ist in Alkohol, Äther und Eisessig sehr leicht löslich, unlöslich in Toluol. Die Barium- und Calciumsalze sind in Wasser leicht löslich. Die Ausbeute beträgt ca. 30—40 %.

0.1339 g Sbst.: 0.3459 g CO<sub>2</sub>, 0.0556 g H<sub>2</sub>O. — 0.1513 g Sbst.: 11.73 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-NaOH.

C<sub>27</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 70.20, H 4.25, NaOH 31.91 (für 3 Mol. NaOH).  
Gef. » 70.45, » 4.61, » 31.01.

Eine Triphenylmethan-tricarbon-säure ist bisher unbekannt. Sehr wahrscheinlich ist die Säure, die Triphenylmethan-4.4'.4"-tri- carbon-säure.

Stilben-monocarbon-säure (?), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COOH (?).

10 g Stilben wurden in der üblichen Weise mit Oxalylchlorid be- handelt. Die Ausbeute an roher Säure betrug ca. 6 g. Beim Kochen mit Calciumcarbonat geht die Dicarbonsäure, deren Menge ca. 2 % der Gesamtmenge beträgt, in Lösung, während die Monocarbon-säure zurückbleibt. Die Monocarbon-säure ist leicht löslich in Eisessig, lös- lich in warmem Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Krystallisiert konnte sie nicht erhalten werden. Zwecks Analyse wurde die Säure in Eis- essiglösung mit Blutkohle behandelt, mit Wasser gefällt und dann mit verdünnter Soda aufgenommen. Die Lösung wurde ausgeäthert und nachher mit Salzsäure gefällt. Der Schmelzpunkt lag bei 235—237°.

0.1539 g Sbst. (bei 100—110° getr.): 0.4592 g CO<sub>2</sub>, 0.0813 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.35, H 5.35.  
Gef. » 81.37, » 5.87.

Stilben-carbon-säure-methylester, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

Da die gewöhnlichen Esterifikationsmethoden sämtlich versagten, wurde der Ester durch Erhitzen der Säure mit Silberoxyd und Jodmethyl unter Rückfluß dargestellt. Die Ausbeute betrug ca. 30 % der Theorie. Der Ester ist in Benzol und in Äther sehr leicht löslich, unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol. Aus Benzollösung mit Ligroin gefällt, wurde die Substanz als schwach gelb gefärbtes Pulver erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 145°.

Die Substanz ist in Soda unlöslich und wird durch Kochen mit Alkali zur Säure zurück verseift.

0.1298 g Sbst.: 0.3869 g CO<sub>2</sub>, 0.0658 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.67, H 5.88.  
Gef. » 81.29, » 5.63.

Stilben-dicarbonssäure,  $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ .

Die über das lösliche Ca-Salz gereinigte Säure ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, konnte aber nicht krystallisiert erhalten werden. Sie schmilzt gegen  $225^\circ$  unter Zersetzung.

0.1233 g Sbst.: 0.3274 g  $\text{CO}_2$ , 0.0580 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1403 g Sbst.: 0.3703 g  $\text{CO}_2$ , 0.0675 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Ber. C 71.64, H 4.48.  
Gef. » 72.42, 71.98, » 5.22, 5.34.

Sie war also noch nicht ganz frei von Monocarbonssäure.

In Soda gelöst, reagiert die Stilben-carbonssäure sofort mit Permanganat-Lösung. Dagegen reagiert sie mit Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung auch in Gegenwart von Jod als Katalysator nicht. Ebenso erfolglos wie bei der Säure verliefen die Versuche, den Ester zu bromieren.

Obwohl verschiedene energische Reduktionsmittel (Zinkstaub und Ammoniak, Natriumamalgam, Jodwasserstoffsäure und roter Phosphor) angewandt wurden, konnte ich die Säure nicht zu Dibenzyl-carbonssäure reduzieren.

Molekulargewichtsbestimmungen im Eykmanschen Depressimeter ergaben Folgendes: 0.3270 g Sbst. in 14.14 g Phenol:  $t-t'$   $0.205^\circ$ . — 0.2751 g Sbst. in 13.45 g Phenol:  $t-t'$   $0.165^\circ$ .

$(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2)_4$ . Ber. Mol.-Gew. 896. Gef. Mol.-Gew. 812, 929.

Die große Differenz zwischen den gefundenen Werten erklärt sich dadurch, daß ein Fehler von  $0.01^\circ$  in der Ablesung eine Differenz von ca. 50 in dem gefundenen Wert gibt, und das Thermometer des Apparats nur in  $\frac{1}{30}^\circ$  geteilt war.

Nach dem oben Geschilderten dürften die beiden vorstehenden Säuren nicht dem Stilben angehören, sondern Carbonssäuren eines bereits polymerisierten Stilbens sein.

Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, daß Stilben selbst durch Aluminiumchlorid eine tiefgreifende Veränderung erleidet.

Polystilben (?),  $(\text{C}_{14}\text{H}_{12})_x$ .

Wird zu einer abgekühlten Lösung von Stilben in Schwefelkohlenstoff pulveriges Aluminiumchlorid zugesetzt, so scheidet sich sofort fast die gesamte Menge des Stilbens in Form einer braunen harzigen Aluminiumchlorid-Verbindung aus.

Der nach 24 Stunden vom Harz abgessene Schwefelkohlenstoff enthielt fast nichts mehr gelöst. Die harzige Abscheidung wurde mit Eiswasser zersetzt, dann zur Entfernung der Tonerde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Es hinterblieb eine harzige Substanz, welche beim Versetzen ihrer Benzollösung mit Ligroin in lichtgelben Flocken ausfiel.

Zur Entfernung etwa noch vorhandenen Stilbens kocht man die Substanz mit Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, aus. So gereinigt, enthielt sie nur noch Spuren Asche und war chlorfrei. Sie schmolz unscharf unter Zersetzung bei 220°. Bei 110° getrocknet, ergab sie fast die für Stilben berechneten Zahlen! Die Eigenschaften der Substanz bieten keine Garantie für absolute Reinheit.

0.1272 g Subst.: 0.4275 g CO<sub>2</sub>, 0.0678 g H<sub>2</sub>O. — 0.1428 g Subst.: 0.4813 g CO<sub>2</sub>, 0.0771 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 93.33, H 6.67.  
Gef. » 91.66, 91.92, » 5.92, 5.99.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung der Substanz in Benzol nach der Gefrierpunktmethode ergab: 0.2659 g Subst. in 17.75 g Benzol:  $t-t' = 0.050^\circ$ .

(C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>)<sub>8</sub>. Ber. Mol.-Gew. 1440. Gef. Mol.-Gew. 1498,

woraus man vielleicht auf ein polymeres Stilben, vielleicht aber auch nur auf kolloidalen Zustand schließen darf.

Die Polymerisation des Stilbens ist von Ciamician und Silber<sup>1)</sup> bei Belichtung seiner Lösung (2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Jahre) in Benzol beobachtet worden. Ihr Distilben ist aber eine in Nadeln krystallisierende, bei 163° schmelzende Verbindung von der Molekularformel C<sub>28</sub>H<sub>24</sub> und daher von der vorbeschriebenen ganz verschieden.

#### D. Butescu: Einwirkung des Oxalylchlorids auf substituierte Anthracene.

Zur Verwendung gelangten nur in den Benzolkernen sowohl  $\alpha$ - wie  $\beta$ -substituierte Anthracene, nämlich  $\beta$ -Methyl,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Monochlor-, 15- und 1.8-Dichlor-anthracen. Soweit diese Ausgangsmaterialien in der Literatur noch nicht beschrieben sind, wurden sie durch Reduktion der zugehörigen Chinone<sup>2)</sup> nach Angaben gewonnen, welche mir Hr. cand. H. Schilling im diesseitigen Laboratorium gemacht hat und die er demnächst veröffentlichen wird. Die genannten fünf substituierten Anthracene lieferten je eine zugehörige und zwar die  $\gamma$ -Monocarbonsäure und ein zugehöriges Aceanthrenchinon. Es wurde stets mit Aluminiumchlorid-Zusatz nach folgenden Mengenverhältnissen gearbeitet:

1 Gewichtsteil des substituierten Anthracens, 3 Gewichtsteile Oxalylchlorid, 0.75 Teile Aluminiumchlorid und 20 g-Teile Schwefelkohlenstoff mit Rührwerk und Eiskühlung gearbeitet und nach 3-stündigem Rühren mehrere Tage sich selbst überlassen. Das Aussehen der Reaktionsprodukte entsprach ganz

<sup>1)</sup> B. 35, 4129 [1902].

<sup>2)</sup> Die vorbezeichneten gechlorten Anthrachinone verdanke ich der Güte der Badischen Anilin- und Sodafabrik und der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld. Liebermann.



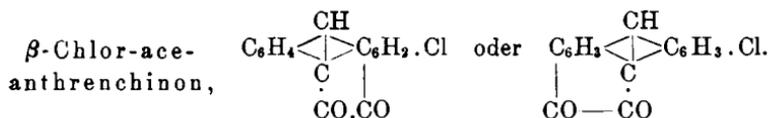


Die aus dem sodalöslichen Teil des Reaktionsproduktes von  $\beta$ -Chloranthracen und Oxalylchlorid mit Salzsäure in citronengelben Flocken gefällte Säure wurde aus Benzol unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert. Schöne, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 228°. Die Säure ist in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff leicht, in Toluol schwer löslich. Die Ausbeute an Säure betrug 15–20 % der angewandten Substanz.

0.1421 g Sbst.: 0.3651 g CO<sub>2</sub>, 0.0438 g H<sub>2</sub>O. — 0.1620 g Sbst.: 0.0879 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 70.18, H 3.51, Cl 13.84.  
Gef. » 70.07, » 3.43, » 13.41.

Durch Oxydation mit Chromsäure läßt sich die Säure wieder in  $\beta$ -Chlor-anthrachinon vom Schmp. 209° überführen. Die Carboxylgruppe steht also in  $\gamma$ -Stellung.



Das über die Bisulfitverbindung gereinigte Chinon krystallisiert aus Benzol in schönen, roten Nadeln vom Schmp. 294–295°. Es ist in Ligroin, Eisessig schwer, leicht in Alkohol löslich. Die Ausbeute an Rohchinon betrug 80 % der angewandten Substanz.

0.1700 g Sbst.: 0.4467 g CO<sub>2</sub>, 0.0440 g H<sub>2</sub>O. — 0.1644 g Sbst.: 0.0898 g AgCl.

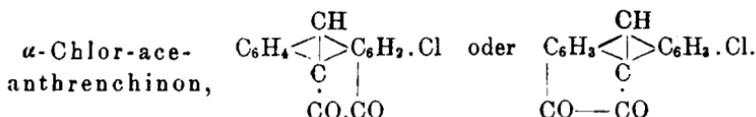
C<sub>16</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 72.04, H 2.64, Cl 13.30.  
Gef. » 71.67, » 2.87, » 13.13.



Die Säure bildet ein schwer lösliches Natriumsalz, welches sich aus wenig Wasser umkrystallisieren läßt und durch das sich die Säure leicht reinigen läßt. Die Ausbeute an Säure betrug höchstens 20 % der angewandten Substanz. Aus Benzol krystallisiert sie in büschelförmig gruppierten, hellgelben Nadelchen. Sie schmilzt bei 258° unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung.

0.1276 g Sbst.: 0.3304 g CO<sub>2</sub>, 0.0372 g H<sub>2</sub>O. — 0.1060 g Sbst.: 0.0577 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 70.18, H 3.51, Cl 13.84.  
Gef. » 70.62, » 3.24, » 13.46.



Bei 8-stündigem Rühren und 2-tägigem Stehen wurden 40 % des angewandten  $\alpha$ -Chloranthracens an diesem Chinon gewonnen.

Das  $\alpha$ -Chloraceanthrenchinon ist in Benzol viel leichter löslich als das  $\beta$ -Chloraceanthrenchinon und krystallisiert aus Benzol in schönen roten Nadeln. Schmp. 251° unter Zersetzung.

0.1221 g Sbst.: 0.3240 g  $\text{CO}_2$ , 0.0315 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. C 72.04, H 2.64.

Gef. » 72.37, » 2.86.



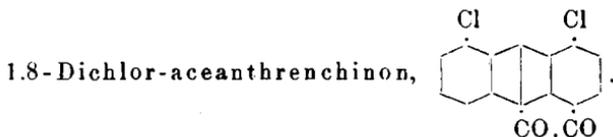
Obwohl die Mischung von 1 Tl. 1.8-Dichloranthracen, 2.5–3 Tln. Oxalylchlorid, 1 Tl. Aluminiumchlorid und 20 Tln. Schwefelkohlenstoff fast momentan schwarz wurde, wurde zur Erzielung einer guten Ausbeute das Rühren 8 Stunden fortgesetzt und dann die Mischung drei Tage lang stehen gelassen. Die Ausbeute an Säure erreicht dann etwa 25 %, die des Chinons etwa 70 % der angewandten Substanz. Die aus dem Sodaauszuge mit Salzsäure in citronengelben Flocken gefällte 1.8-Dichloranthracen-carbonsäure wird, aus Benzol umkrystallisiert, in büschelförmigen Nadeln erhalten. Sie krystallisiert aus Eisessig oder Aceton in fächerförmig gruppierten, gelben Blättchen. Bei 270° schmilzt die Säure noch nicht. Durch Oxydation mit Chromsäure erhält man 1.8-Dichloranthrachinon.

0.1410 g Sbst.: 0.3192 g  $\text{CO}_2$ , 0.0402 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Ber. C 61.85, H 2.75.

Gef. » 61.74, » 3.16.

Die Carboxylgruppe kann in Stellung 9 oder 10 stehen.

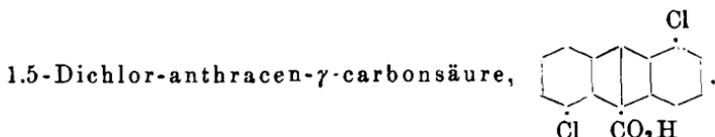


Das Chinon läßt sich seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol wegen nicht wie die vorhergehenden über die Natriumbisulfidverbindung reinigen; aber durch 2- bis 3-maliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man es leicht rein. Es bildet hellbraune Blättchen, die sich bei 268–270° zersetzen. Das Trocknen für die Analyse geschah im

Vakuum bei 80—100°, da beim Trocknen im Trockenschrank auf 110—120° die Farbe der Substanz sehr dunkel wurde.

0.2016 g Sbst.: 0.4710 g CO<sub>2</sub>, 0.0420 g H<sub>2</sub>O. — 0.1621 g Sbst.: 0.1540 g AgCl.

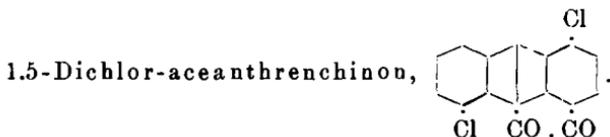
C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 63.80, H 2.00, Cl 23.58.  
Gef. » 63.72, » 2.31, » 23.49.



Die Ausbeute an Carbonsäure war hier recht gut, etwa 50% der angewandten Substanz. In Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff ist sie sehr löslich, in Benzol, Eisessig, Toluol etwas weniger. Die aus Benzol in hellgelben Nadeln auskristallisierte Säure schmolz bei 205° unter Zersetzung.

0.2042 g Sbst.: 0.4618 g CO<sub>2</sub>, 0.0540 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 61.85, H 2.75.  
Gef. » 61.61, » 2.93.



Das Chinon unterscheidet sich vom 1.8-Dichlor-aceanthrenchinon dadurch, daß es sich in Natriumbisulfit beim Kochen mit hellgelber Farbe löst, also über die Bisulfitverbindung gereinigt werden kann. Ausbeute ca. 50% der angewandten Substanz. Das Chinon ist in Benzol fast unlöslich; mehrmals aus kochendem Eisessig umkristallisiert bildet es rote, bei 275° noch nicht schmelzende Nadeln.

0.1634 g Sbst.: 0.3832 g CO<sub>2</sub>, 0.0268 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 63.80, H 2.00.  
Gef. » 63.96, » 1.82.

Organ. Labor. d. Techn. Hochschule zu Berlin.