

schäftlicher Natur vorangehen, während anstelle des wissenschaftlichen Teils der zusammenfassende Vortrag von Hrn. Th. Curtius am 11. Mai, 7 Uhr tritt.

19. Hr. B. Lepsius berichtet im Namen von Hrn. W. Will, daß am 9. Februar d. J. eine Sitzung der Hauskommission stattgefunden hat, in welcher die von der Verwaltung vorgelegte Abrechnung über die Hausverwaltungskosten geprüft wurde. Der Verbrauch im Vergleich mit den Ausgaben früherer Jahre, sowie der Voranschlag für 1918 ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

	Verbrauch im Jahre:			1917		1918
	1914	1915	1916	Vor- anschl.	Ver- brauch	Vor- anschl.
Heizung	1428	2150	2818	2500	3853	4000
Beleuchtung	847	630	706	750	663	700
Reinigung	133	213	183	250	189	250
Kanalisation u. Wasser	578	467	506	550	556	600
Reparaturen	335	486	730	750	603	700
Grundstücksabgaben	1860	1860	1860	1900	1860	1900
Versicherungen	264	280	264	300	216	250
	5445	6086	7067	7000	7940	8400

Der Vorsitzende:
H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

53. Fritz Mayer und Trudi Oppenheimer: Über Naphthyl-essigsäuren. (2. Abhandlung): Das Benzphenanthren.

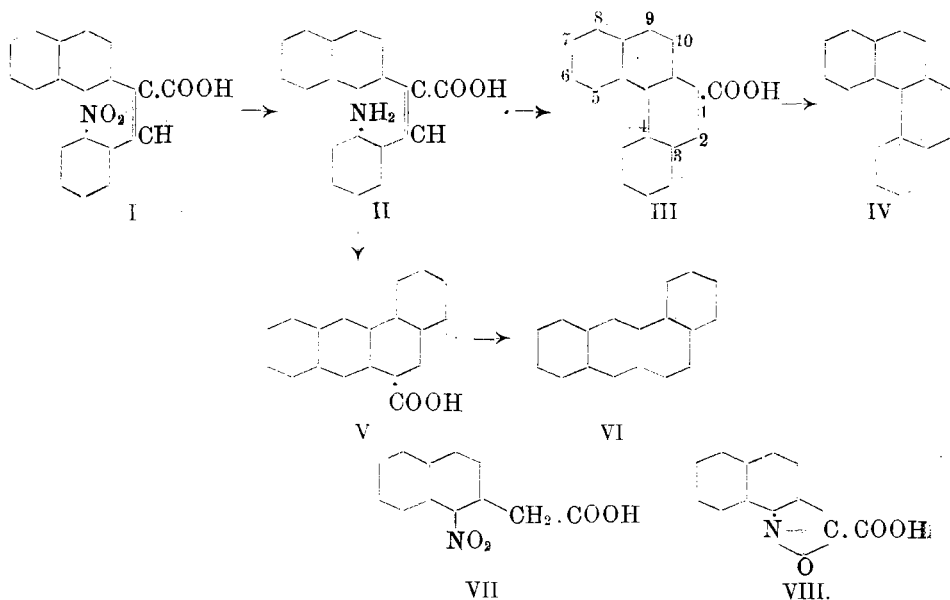
[Aus d. Chem. Lab. der Universität (Institut d. Phys. Ver.) zu Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 2. Januar 1918.)

In der ersten Abhandlung¹⁾ haben wir bereits die Absicht einer Darstellung des Benzphenanthrens (IV.) aus Naphthyl-2-essigsäure angekündigt, nachdem die leichte Zugänglichkeit der Säure aus dem 2-Methyl-naphthalin erwiesen war. Weitzenböck und Lieb²⁾ hatten bei ihrem unvollendet gebliebenen Versuch einer Synthese des

¹⁾ B. 49, 2137 ff. [1916]. ²⁾ M. 33, 231 [1912].

Benzphenanthrens die Naphthyl-2-essigsäure mittels des wenig er-
giebigen Verfahrens von Willgerodt¹⁾ gewonnen, welches auf einer
Umsetzung des — durch Kondensation von Naphthalin mit Acetyl-
chlorid in schlechter Ausbeute erhaltenen — Naphthyl-2-methyl-ketons
mit Schwefelammonium unter Druck beruht.

Trotz des geringen Vorrats an Naphthyl-essigsäure versuchten
beide Forscher den Aufbau des Benzphenanthrens nach der Pschorr-
schen Phenanthren-Synthese und wiesen den richtigen Weg. Es wird
zuerst die Naphthylessigsäure mit *o*-Nitro-benzaldehyd zur α -(2-Naph-
thyl)- β -(*o*-nitro-phenyl)-acrylsäure (I.) kondensiert und diese zur α -(2-
Naphthyl)- β -(*o*-amino-phenyl)-acrylsäure (II.) reduziert, sodann wird
diazotiert und durch Schütteln mit Kupferpulver der Ring geschlossen.
Die erhaltene Benzphenanthren-carbonsäure (III.) wird durch Abspal-
tung von Kohlensäure in das Benzphenanthren (IV.) übergeführt:



Weitzenböck und Lieb haben die Aminosäure noch rein er-
halten, für die Reindarstellung und Analyse der Benzphenanthren-
carbonsäure war die Substanzmenge zu gering, und für den Kohlen-
wasserstoff selbst konnte nur eine Schmelzpunktangabe gemacht
werden.

Die Wiederaufnahme dieser Versuche schien uns lohnend, weil
mit der Darstellung des Benzphenanthrens alle Kohlenwasserstoffe

¹⁾ B. 20, 2468 [1887]; 21, 534 [1888]; J. pr. [2] 80, 133, 192 [1909].

$C_{18}H_{12}$ bekannt¹⁾ sind, und weil die Synthese ein Beitrag zum Mechanismus der Pschorrschen Phenanthren-Synthese ist, zumal auch hier zwei Möglichkeiten des Ringschlusses vorliegen, so daß an Stelle von 3.4-Benzphenanthren²⁾ auch das Naphthanthracen (VI.) gebildet werden kann. Die Darstellung der Nitrosäure (I.) und der Aminosäure (II.) ergab Übereinstimmung mit den von Weitzenböck und Lieb gemachten Angaben. Bei der Diazotierung und Kupplung der Aminosäure erhielten wir, ähnlich wie die Genannten, ein Rohprodukt, dessen Reinigung nicht ohne weiteres gelang. Wurde dieses aus Methylalkohol umkrystallisiert, so ergaben die Analysen Werte, welche für Benzphenanthren-carbonsäure zu niedrig waren. Als Beimengung konnte daher nur ein sauerstoffreicherer Körper, wahrscheinlich die α -(2-Naphthyl)- β -(*o*-oxy-phenyl)-acrylsäure, in Frage kommen, ähnlich, wie dies der eine von uns bei früheren Arbeiten über die Pschorrsche Phenanthren-Synthese beobachtet hat. In Reinheit konnten wir die Beimengung nicht erhalten, dagegen die Benzphenanthren-carbonsäure vom Schmp. 218° von ihr trennen.

Weitzenböck und Lieb geben nun an, daß sie bei der Destillation der Rohsäure zwecks Kohlensäure-Abspaltung im Destillat einen sodalöslichen Körper vom Schmp. 243° erhielten, den sie als unzerlegt überdestillierte Benzphenanthren-carbonsäure ansahen. Dies Ergebnis können wir nicht bestätigen, da wir niemals — auch nicht unter den Produkten der Destillation — eine Säure mit höherem Schmelzpunkt als 218° fanden. Wir konnten jedoch einmal aus den Produkten der Diazotierung eine Säure vom Schmp. 180° erhalten, welche ebenfalls auf eine Phenanthren-carbonsäure der Bruttoformel $C_{19}H_{12}O_2$ annähernd stimmende Werte gab, mit der Säure vom Schmp. 218° nicht identisch ist und möglicherweise die Naphthanthracen-carbonsäure (V.) darstellt. Leider war die Menge für eine weitere Untersuchung zu gering.

Aus der Benzphenanthren-carbonsäure vom Schmp. 218° konnte durch Kohlensäure-Abspaltung in allerdings recht schlechter Ausbeute der reine Kohlenwasserstoff erhalten werden. Sein Schmelzpunkt wurde, wie bei Weitzenböck und Lieb angegeben, zu 158—160° gefunden. Nach unseren weiteren Versuchen ist er aber noch steigerungsfähig, da es bei einem Präparate gelang, ihn auf 168—170° zu bringen. Jedenfalls haben aber die genannten Forscher den Kohlenwasserstoff in Händen gehabt.

¹⁾ Vergl. Weitzenböck und Lieb, a. a. O.

²⁾ Über die Bezifferung und Benennung vergl. Weitzenböck und Lieb, a. a. O. und auch Scholl, B. 44, 1662 [1911].

Da das Naphthantracen bei 141° schmilzt und ein Pikrat vom Schmp. 131° bildet, so kann die neue Verbindung kein Naphthantracen sein. Denn auch das neue von uns dargestellte Pikrat, in einheitlichen Krystallen entstehend, schmilzt höher, nämlich bei 140° . Da die Analyse des Kohlenwasserstoffs auf $C_{18}H_{12}$ stimmende Werte ergibt, so kommt ihm die Konstitution des 3.4-Benzphenanthrens tatsächlich zu.

Auch die Kondensation der in der ersten Abhandlung beschriebenen 1-Nitro-2-naphthyl-essigsäure (VII.) mit Benzaldehyd hätte einen Weg zum Benzphenanthren bahnen müssen, eine Bildung von Naphthantracen wäre dabei ausgeschlossen gewesen. Leider gelang es nicht, die Kondensation auszuführen, weil der Benzaldehyd nicht in Reaktion tritt, sondern lediglich durch die Einwirkung des beigefügten Essigsäureanhydrids aus der Nitro-naphthyl-essigsäure ein Molekül Wasser abgespalten wird. Wir müssen daher dem gebildeten Produkt die Konstitution einer Naphthanthroxansäure (VIII.) zuschreiben, welche noch durch eine Synthese auf anderem Wege erhärtet werden soll.

Beschreibung der Versuche.

α -(2-Naphthyl)- β -(*o*-nitro-phenyl)-acrylsäure (I.).

Die Darstellung der Naphthyl-2-essigsäure haben wir bereits in der ersten Abhandlung beschrieben. Zur Gewinnung der Nitrosäure wurden 5 g naphthyl-essigsäures Natrium ($1/40$ Mol.) staubtrocken mit 4 g *o*-Nitro-benzaldehyd ($1/40$ Mol.) und 40 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid in einem Kölbchen mit Steigrohr und Chlorcalcium-Verschluss 8—9 Stunden im Ölbad bei 120 — 130° Badtemperatur erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 40 ccm Wasser und Ammoniak 2 Stunden erwärmt und vom ungelösten Harz abgegossen. Die trübe Flüssigkeit wurde mit Tierkohle aufgeköcht, filtriert und mit Mineralsäure gefällt. Die ausgefallene Säure enthält noch *o*-Nitrozimtsäure, welche man durch Ausziehen des Rohprodukts mit Benzol als unlöslichen Rückstand erhält. Aus dem Benzol gewinnt man durch Abdunsten die Nitrosäure rein genug zur weiteren Verarbeitung. Die Ausbeute betrug etwa 70 % der Theorie. Schmp. 177 — 178° . Von einer Analyse wurde mit Rücksicht auf die Angaben von Weitzenböck und Lieb, welche genau übereinstimmen, abgesehen.

α -(2-Naphthyl)- β -(*o*-amino-phenyl)-acrylsäure (II.).

56 g Ferrosulfat wurden in 250 ccm Wasser gelöst und siedend mit etwa 30 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt. Dazu gab man 6 g Nitrosäure in verdünntem Ammoniak gelöst. Man erwärmte nun

noch etwa 2 Stunden auf dem Wasserbad und filtrierte ab, erhitze die noch nicht klare Lösung einige Stunden weiterhin, wobei man darauf achtete, daß sie ammoniakalisch blieb. Die klare, nochmals filtrierte Lösung wurde mit Essigsäure unter Vermeidung eines Überschlusses gefällt. Der Eisenoxyd-Schlamm kann nochmals ausgekocht werden. Ausbeute: 62 % der Theorie. Schmp. 191–192° (wie Weizenböck und Lieb).

3.4-Benzphenanthren-1-carbonsäure (III.).

2.8 g Aminosäure ($\frac{1}{100}$ Mol.) wurden mit wenig Wasser aufgeschlämmt und unter Erwärmen mit einer Lösung von 0.69 g Kaliumcarbonat ($\frac{1}{200}$ Mol.) versetzt. Die Lösung wurde filtriert und sodann kalt 0.85 g Kaliumnitrit ($\frac{1}{100}$ Mol.) zugegeben. Dieses Gemisch ließ man sehr langsam in eine eiskalte und in starker Bewegung gehaltene Menge von 35 ccm 5-n. Schwefelsäure einfließen. Je weniger Niederschlag sich dabei ausscheidet, um so besser ist die Diazotierung gelungen. In allen Fällen wurde filtriert und nach der Zugabe von 3 g Kupferpulver 2 Tage auf der Maschine geschüttelt, wobei die Farbe der Lösung von goldgelb nach grün umschlug. Die Umsetzung war beendet, wenn die Kupplungsprobe mit einer alkalischen Lösung von β -Naphthol keine Rotfärbung mehr zeigte. Nach dem Filtrieren wurde der Rückstand mit Ammoniak warm ausgezogen und die entstandene Säure gefällt. Aus dem Filtrat der Diazolösung fiel bei längerem Stehen noch etwas Säure nach, so daß die Rohausbeute etwa 1.5 g betrug. Die Säure wurde mehrfach aus Methylalkohol umkristallisiert.

6.490 mg Sbst.: 19.675 mg CO₂, 3.070 mg H₂O.

C₁₉H₁₂O₂ (272.1). Ber. C 83.79, H 4.44.

Gef. » 82.67, » 5.29.

Der Analyse nach enthielt sie wahrscheinlich noch die oben erwähnte Oxysäure als Nebenprodukt. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit diazotierter Sulfanilsäure entstand auch eine deutliche Rotfärbung, während diazotierte Sulfanilsäure beim Eingießen in Alkalilösung nur schwach gelbbraune Färbung zeigte. Die Säure wurde nun mehrfach mit Methylalkohol in unzureichenden Mengen ausgekocht, wobei der Schmelzpunkt noch ein wenig stieg und schließlich bei 218° unter Kohlensäure-Entwicklung stehen blieb. Er hängt stark von der Art des Erhitzens ab.

6.025 mg Sbst.: 18.860 mg CO₂, 2.53 mg H₂O.

Gef. C 83.11, H 4.69.

Es liegt also fast reine Benzphenanthren-carbonsäure vor.

Bei einem Versuch, bei welchem das Kupferpulver unter Rühren nach und nach zugegeben wurde und das Filtrat noch gekocht wurde, erhielten wir aus dem zum Sieden erhitzten Filtrat ebenfalls noch einen weißen Niederschlag. Umkrystallisieren aus Methylalkohol ergab zwei Körper, einen vom Schmp. 161° (Oxysäure?) und einen zweiten, in stahlblauen Nadeln vom Schmp. 180° krystallisierend. Vom ersteren war die erhaltene Menge zu gering für eine Analyse, der letztere ergab für eine Benzphenanthren-carbonsäure annähernd stimmende Werte.

4.282 mg Sbst.: 13.01 mg CO_2 , 1.52 mg H_2O . — 4.194 mg Sbst.: 12.75 mg CO_2 , 1.56 mg H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (272.1). Ber. C 83.79, H 4.44.
Gef. » 82.86, 82.91, » 3.97, 4.16.

3.4-Benzphenanthren (IV).

Reine Benzphenanthren-carbonsäure wurde im Luftbad bei 400° im Kohlensäurestrom unter Atmosphärendruck destilliert, das Übergangene mit Alkohol heiß aufgenommen und die nach einiger Zeit erfolgende krystallinische Abscheidung abfiltriert. Sodann wurde zur Lösung unzersetzter Carbonsäure mit Ammoniak mehrfach verrieben und der Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert, wobei fast farblose Nadeln vom Schmp. 158 — 160° ausgeschieden wurden. Wandte man die Säure in unreinerer Form an, so schieden sich beim Umkrystallisieren aus Ligroin zwei Fraktionen aus. Die erstere vom Schmp. 128° besteht aus Blättchen und Nadeln; der Schmelzpunkt läßt sich auf 147 — 148° durch weiteres Umnehmen aus Ligroin steigern. Die Analyse des Körpers zeigte, daß eine Beimengung vorhanden war.

20.155 mg Sbst.: 68.385 mg CO_2 , 9.640 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ (228.1). Ber. C 94.69, H 5.30.
Gef. » 92.53, » 5.35.

Die zweite Fraktion aus dem Ligroin ergab jedoch einheitliche fast farblose Blättchen vom Schmp. 158 — 160° , einmal haben wir ihn um etwa zehn Grade steigern können. Der Körper scheint also in zwei verschiedenen Krystallformen (Nadeln und Blättchen) auftreten zu können.

17.925 mg Sbst.: 62.135 mg CO_2 , 8.905 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ (228.1). Ber. C 94.69, H 5.30.
Gef. » 94.53, » 5.55.

Das Pikrat entstand durch Zusammenfügen der alkoholischen Lösungen der Komponenten in Form prächtiger roter Nadeln, welche aus Benzol bei 140 — 141° unter vorherigem Erweichen schmelzen. Auch aus der bei 147 —

148° schmelzenden ersten Ligroinfraktion haben wir nur das gleiche Pikrat erhalten können, wodurch der Beweis erbracht ist, daß es sich um verunreinigtes Benzphenanthren handelt, wie ja auch die Analyse zeigt.

Naphthanthroxansäure (VIII).

12 g nitronaphthyl-essigsäures Kalium ($\frac{1}{20}$ Mol.) wurden mit 5 g Benzaldehyd ($\frac{2}{20}$ Mol.) und 20 ccm Essigsäureanhydrid unter Zugabe von 0.5 g Chlorzink 7 Stunden bei einer Badtemperatur von 120—130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Kondensierte man bei 100° im zugeschmolzenen Rohr oder ließ den Benzaldehyd fort, so wurde das gleiche Reaktionsprodukt erhalten. Es ist ein gelblich-weißer Körper, der sich aus Eisessig oder Methylalkohol umkrystallisieren läßt und den Schmp. 218° hat. Wie die Analyse ergab, ist ein Molekül Wasser aus der Nitronaphthyl-essigsäure abgespalten.

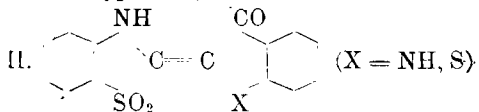
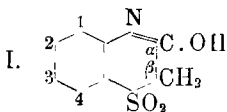
0.1338 g Sbst.: 0.3295 g CO₂, 0.0404 g H₂O. — 4.390 mg Sbst.: 10.935 mg CO₂, 1.35 mg H₂O. — 0.1751 g Sbst.: 9.6 ccm N (21°, 762 mm). — 0.1474 g Sbst.: 8.8 ccm N (22°, 748 mm). — 0.1476 g Sbst.: 8.8 ccm N (24°, 742 mm).
C₁₂H₇O₃N (213.5). Ber. C 67.59. H 3.31, N 6.38.
Gef. » 67.17, 67.93, » 3.37, 3.44, » 6.38, 6.80, 6.74.

54. W. Herzog: Über Farbstoffderivate des Sulfazons. Ein Beitrag zur neuen Indigo-chromophor-Theorie von Claasz.

(Eingegangen am 22. Januar 1918.)

In den Arbeiten von M. Claasz¹⁾ ist das Sulfazon (α -Oxy-sulfazin) (I.), sowie eine Anzahl seiner Derivate eingehend beschrieben worden.

Mehrere Patente schützen auch die Verwendung der Sulfazon-Abkömmlinge als Azofarbstoff-Komponenten. Hingegen hat Claasz die besondere Reaktivität der in β -Stellung befindlichen Methylenwasserstoffe zur Darstellung von Küpenfarbstoffen nicht herangezogen, sondern daraus das Sulfuryl-indoxyl dargestellt und erst diese Verbindung unter Ausnutzung der reaktiven Methylengruppe zur Synthese von Farbstoffen vom Typus (II.) deshalb verwendet, um



¹⁾ A. 380, 304; B. 45, 747 [1912]; 49, 350, 614, 1408, 1880, 2079 [1916].