

Der Verlauf der Destillation selbst, sowie die Eigenschaften des die 2.—4. Fraktion umfassenden Produktes stimmen mit dem Verhalten des Poly-Isobutyraldehyds überein, wie es von Urech¹⁾ beschrieben worden ist; es konnten also insgesamt 19 g Poly-Isobutyraldehyd isoliert werden, während die zuerst übergegangenen Anteile (1. Fraktion) aus Isobutyraldehyd, vielleicht auch Dialdehyd, bestanden.

Der erwartete Kohlenwasserstoff hätte das bereits bekannte²⁾ *symm.* Diisopropyl-äthylen von der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und dem Sdp. 116—120° sein müssen. Daß dieser bei unserer Kondensation nicht entstanden ist, geht daraus hervor, daß die in diesem Temperaturintervall übergelende Flüssigkeit sich vollständig mit Bisulfitlösung zu einer festen Additionsverbindung vereinigte und daher unzweifelhaft Isobutyraldehyd war.

Das Filtrat des erhaltenen Kolbenrückstandes ließ beim vorsichtigen Versetzen mit Salzsäure bei noch neutraler Reaktion der Flüssigkeit bereits ein braunes Öl ausfallen, das nach Geruch und sonstigen Eigenschaften Isovaleriansäure war. Eine Kondensation hat demnach nicht stattgefunden, da weder ein Kohlenwasserstoff noch eine Säure entstanden war: es war lediglich unter dem Einflusse des Isovaleriansäure-anhydrids eine Polymerisation des Isobutyraldehyds eingetreten.

118. Alfred Schaarschmidt und Ernst Korten:
Über die Umwandlung von 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbon-
säure-anhydrid in Benzanthron-carbonsäure.

Eine neue Benzanthron-Synthese. II.

[Aus dem Techn.-Chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 26. März 1918.)

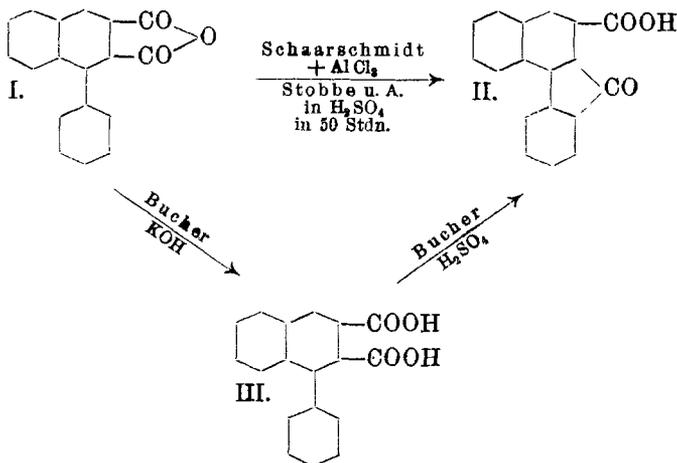
Die Umlagerung von 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbon-säure-anhydrid in Allochrysoketon-carbonsäure gelingt, wie von dem Einen von uns in einer früheren Abhandlung³⁾ gezeigt wurde, in sehr glatter Weise durch Behandlung einer Suspension des Säureanhydrids in Benzol mit Aluminiumchlorid. Zu demselben Endprodukt ist Bucher⁴⁾ durch Verseifen von 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbon-säure-anhydrid zur 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbon-säure und Behandlung der letzteren mit Schwefelsäure gelangt, während Stobbe, Keding und Gollücke⁵⁾ durch zweitägiges Stehenlassen des 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbon-säure-anhydrids mit konzentrierter

¹⁾ Urech, B. 12, 1745 [1879]. ²⁾ Fosseck, M. 4, 678.

³⁾ Schaarschmidt, B. 48, 1827 [1915].

⁴⁾ Am. Soc. 30, 1344. ⁵⁾ B. 40, 3387 [1907].

Schwefelsäure unmittelbar zu der Allochrysoketon-carbonsäure gelangt waren, vergl. die folgenden Formeln I, II und III:



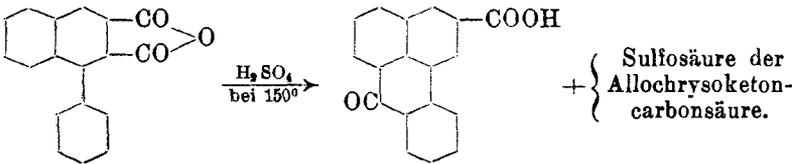
Wir haben nun Versuche angestellt, die lange Reaktionsdauer bei dem letzteren Verfahren durch Arbeiten bei erhöhter Temperatur abzukürzen. Dabei erhielten wir ein zum Teil in heißem Wasser mit blutroter Farbe lösliches Produkt. Der in Wasser unlösliche Teil dieses Produkts lieferte jedoch beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol überraschenderweise nicht rote Allochrysoketon-carbonsäure, sondern ein gelbes krystallinisches Pulver, welches sich in Alkali löst und in konzentrierter Schwefelsäure stark fluoreszierende Lösungen bildet. Es besitzt den Schmelzpunkt von 347° und stimmt in allen seinen Eigenschaften mit der schon früher von Schaarschmidt aus der roten Allochrysoketon-carbonsäure durch Kalischmelze und Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln erhaltenen Benzanthron-carbonsäure überein. Die Umlagerung des 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonensäure-anhydrids mit Hilfe von Schwefelsäure bleibt also unter den von uns gewählten Bedingungen nicht bei der Bildung des Fluorenderivats stehen, sondern sie geht weiter bis zur Benzanthron-carbonsäure. Der intermediär gebildete 5-Ring wird durch die Schwefelsäure in den beständigeren 6-Ring des Benzanthronderivats umgelagert, und die Reaktion kann als ein Schulbeispiel für die Umlagerung eines unbeständigeren Systems in ein stabiles Endprodukt aufgefaßt werden.

Wie erwähnt, hatte sich bei der Umsetzung ein in heißem Wasser mit blutroter Farbe lösliches Nebenprodukt gebildet. Dieses letztere fällt beim Erkalten der wäßrigen Lösung in ziegelroten Flocken aus. Der Körper ist schwefelhaltig, und die Analyse stimmt

annähernd auf eine Monosulfosäure. Schon die Farbe deutet darauf hin, daß es sich um eine Sulfosäure der Allochrysoketon-carbonsäure handeln dürfte. Außerdem zeigt die Lösung des Produkts in konzentrierter Schwefelsäure keine Fluorescenz, während die Benzanthronderivate mit Schwefelsäure stark fluoreszierende Lösungen geben. Fernerhin kann die Fähigkeit dieses Produkts zur Oximbildung als weiterer Beweis für die Zugehörigkeit zur Fluorenreihe angesehen werden. Demnach wird ein Teil der als Zwischenprodukt auftretenden Allochrysoketon-carbonsäure sulfiert, und ist dann nicht mehr fähig, in ein Benzanthronderivat umgelagert zu werden.

Wir haben auch die Allochrysoketon-carbonsäure selbst bei höherer Temperatur mit Schwefelsäure behandelt und dieselben Reaktionsprodukte erhalten wie bei der Umlagerung des 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonsäure-anhydrids, das heißt, Benzanthron-carbonsäure und das Sulfierungsprodukt der Allochrysoketon-carbonsäure. Damit ist der Beweis erbracht, daß bei der Umlagerung des Naphthalinderivats in das Benzanthronderivat ebenfalls alle die Zwischenprodukte auftreten, die wir bei der nach dem Schema auf S. 1077 durchgeführten Reaktionfolge (vergl. Formeln IV, V, VI und VII) bisher erhalten haben, außer der 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonsäure (Formel III), die durch Kalischmelze aus der Allochrysoketon-carbonsäure erhalten wird.

Die folgende Formulierung entspricht dem Anfangs- und Endprodukte dieser Umsetzungen:

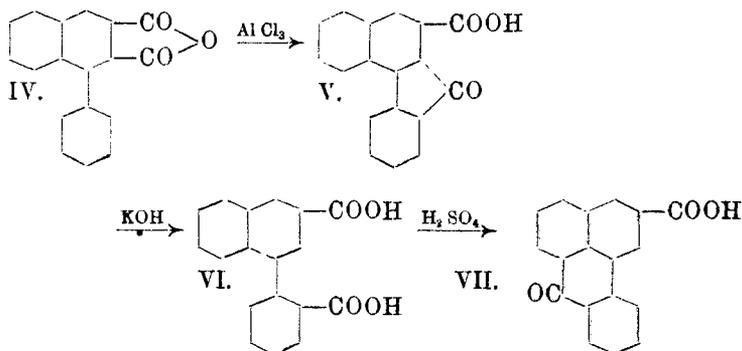


Bisher¹⁾ gelang die Darstellung der Benzanthron-carbonsäure auf folgendem Wege:

Durch intramolekulare Friedel-Craftssche Reaktion wurde mittels Aluminiumchlorids aus 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonsäure-anhydrid (Formel IV) die rote Allochrysoketon-carbonsäure (Formel V) erhalten. In der Kalischmelze erleidet der Körper bei 230—235° ausschließlich eine Aufspaltung des Fluorenringes am Naphthalinrest, unter Bildung der 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonsäure (Formel VI). Läßt man die Lösung dieser Säure in konzentrierter Schwefelsäure während eines Tages stehen, so fällt beim Eingießen

¹⁾ B. 50, 249 [1917].

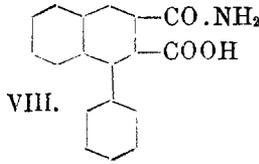
in Wasser quantitativ Benzanthron-carbonsäure (Formel VII) aus. Die Bildung der Benzanthron-carbonsäure verläuft demnach wie folgt:



Auch den Grundkörper der Allochrysoketon-carbonsäure, das 3.4-Benzofluorenon, haben wir durch Einwirken von konzentrierter Schwefelsäure in das Benzanthron selbst umzuwandeln versucht. Es entstand leicht eine stark fluoreszierende Lösung. Doch zeigte es sich, daß bei diesem Körper die sulfierende Einwirkung der Schwefelsäure so stark war, daß ausschließliche Bildung von in Wasser leicht löslichen Sulfierungsprodukten eintrat. Die Fluorescenz beweist, daß dabei Benzanthronderivate entstanden sind.

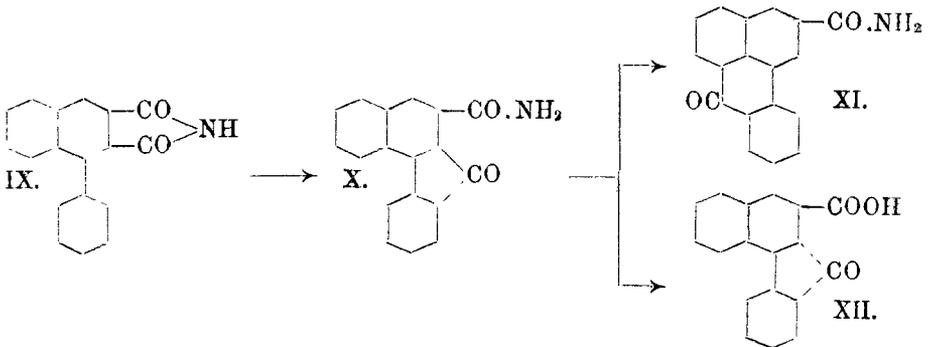
Hatten obige Versuche schon einen Einblick in den Verlauf der Reaktion gestattet, so erhielten wir weitere Aufklärung, als wir nicht mehr von dem Anhydrid der 1-Phénylnaphthalin-2.3-dicarbonensäure ausgingen, sondern deren Imid wählten. Dieses Imid ist aus dem Anhydrid leicht erhältlich durch Behandlung mit Ammoniakgas bei 240—250°. Einige orientierende Vorversuche hatten ergeben, daß man fast augenblicklich eine intensiv fluoreszierende Lösung erhielt, wenn man eine Spur des 1-Phénylnaphthalin-2.3-dicarbonensäure-imids mit konzentrierter Schwefelsäure auf etwa 130—150° erhitze. Durch bloße Änderung der Temperatur konnten wir nun, je nach den Bedingungen, eine Reihe von Zwischenprodukten isolieren. Dabei ging diese Umsetzung mit überraschender Leichtigkeit vor sich. War zur Umwandlung des Anhydrids wenigstens ein 3-stündiges Erhitzen nötig gewesen, so erhielten wir aus dem Imid schon nach 5 Minuten das erwartete Endprodukt. Diese kurze Einwirkungsdauer der konzentrierten Schwefelsäure hat den Vorteil, daß weniger Sulfonsäure gebildet wird. Durch die Schwefelsäure dürfte wohl zunächst eine Aufspaltung des Imidringes stattfinden, und so das Halbamid der

1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonssäure der Formel VIII gebildet werden. Dieses Halbamid spaltet naturgemäß sofort Wasser



ab unter Bildung des Amids der Allochrysoketon-carbonsäure (Formel X). Das letztere wird nunmehr zum Teil verseift zur freien Allochrysoketon-carbonsäure (XII.) teilweise aber findet eine Umlagerung statt in das Amid der Benzanthron-carbonsäure (XI.). Die Umlagerung geht, wie erwähnt, in wenigen Minuten vor sich, während bei der Behandlung des 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonssäure-anhydrids mit Schwefelsäure mehrstündiges Erhitzen nötig ist.

Folgendes Schema möge den Vorgang erläutern, der bei der Behandlung von 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonssäure-imid mit Schwefelsäure stattfindet:



Die Trennung der Umlagerungsprodukte ist sehr einfach. Sie wird mit verdünntem Alkali durchgeführt. Dabei geht die Allochrysoketon-carbonsäure als Natriumsalz in Lösung, während das rohe Benzanthron-carbonsäure-amid als gelber, unlöslicher Körper zurückbleibt, der nach Krystallisation aus Nitrobenzol den Schmelzpunkt von 306° zeigt.

Wir haben zur Identifizierung dieses Körpers das Benzanthron-carbonsäure-amid aus der Säure über das Chlorid hergestellt, die nach früheren Methoden erhalten worden war, und dabei ebenfalls ein Produkt vom Schmp. 305—306° erhalten. Die Mischung dieses Körpers mit dem bei der Schwefelsäure-Umlagerung des 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonssäure-imids erhaltenen Produkt zeigt ebenfalls den Schmelzpunkt von 305°. Damit ist die Identität der beiden Körper erwiesen.

Die obigen Umsetzungen bilden Schulbeispiele für die Umlagerung unbeständiger 5-Ringsysteme in beständige 6-Ringsysteme. Während bisher die Aufspaltung des Fluorenon-5-Ringes nur durch Alkali in der Kalischmelze bewirkt worden war¹⁾, ergibt sich aus unseren Versuchen, daß dieser Vorgang auch in saurer Lösung möglich ist.

Es wurde eine größere Anzahl von Versuchen angestellt, um unter Veränderung der Säurekonzentration, der Temperatur und Reaktionsdauer die günstigsten Arbeitsbedingungen bei der Umlagerung des 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonensäure-anhydrids in die Benzanthron-carbonsäure festzustellen. Bei Verwendung von Schwefelsäure von niedriger Konzentration trat durch das Rühren ein sehr lästiges Aufschäumen ein. Der Schaum kam mit der Säure nicht in Berührung, und so begann die Reaktion erst nach geraumer Zeit. Am vorteilhaftesten erwies es sich, in einem Gefäß mit geraden Wänden zu arbeiten, da so der Schaum am schnellsten wieder in sich zusammenfällt. Doch begnügten wir uns um so eher mit den erhaltenen Resultaten, als die Umwandlung des 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonensäure-imids viel rascher verläuft und ein leichter aufzuarbeitendes Reaktionsprodukt liefert. Vor allem wird hier weniger Sulfo-säure der Allochrysoketon-carbonsäure gebildet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Versuchs-Teil.

1. Umlagerung von 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonensäure-anhydrid in Benzanthron-carbonsäure mit 91-proz.

Schwefelsäure.

50 g in der Kugelmühle feinst gemahlenes 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonensäure-anhydrid wurden angerührt mit 750 g 91-proz. Schwefelsäure und unter dauerndem Rühren im Ölbad 3 Stunden lang auf 155° erhitzt. Dann wurde das Reaktionsprodukt in etwa 3 l Wasser eingegossen, zum Sieden erhitzt und siedend heiß durch ein vorgewärmtes Koliertuch gegeben. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute 21.3 g. Nach Behandeln mit Alkali und 4-maligem Umkrystallisieren aus Nitro-benzol wurde eine Benzanthron-carbonsäure erhalten. Ausbeute 2.2 g. Schmp. 347°, Mischungsschmelzpunkt, mit einem auf dem früheren Wege erhaltenen Produkt: Schmp. 347°.

¹⁾ B. 5, 936 [1872]; 50, 295 [1917].

0.1810 g Sbst.: 0.5225 g CO₂, 0.0612 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₃ (274.17). Ber. C 78.79, H 3.67.

Gef. » 78.81, » 3.78.

Aus dem beim Kolieren erhaltenen Filtrat scheidet sich beim Erkalten die Sulfosäure in blutroten Flocken aus, welche nur äußerst schwierig filtrierbar sind. Es wurde nach einmaligem Filtrieren das stark saure Filtrat auf dem Wasserbade unter Zusatz von Ammoniumchlorid eingeengt. Zuletzt wurde auf dem Sandbad bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung eingedampft. Der erhaltene harte Kuchen wurde nun unter Zugabe von Tierkohle 5-mal aus Wasser umkrystallisiert und die nach dem Abtropfen auf dem Filter verbleibende saure Paste jeweils auf Ton von der Mutterlauge abgepreßt. Zum Schluß wurde nochmals mit Tierkohle aufgeköcht, durch ein doppeltes Filter gegeben und zur Trockne eingedampft.

0.1287 g Sbst.: 0.0803 g SO₄Ba.

C₁₈H₁₀O₃S (354.15). Ber. S 9.05. Gef. S 8.57.

Es war noch zu entscheiden, ob in der Sulfosäure ein Derivat der Allochrysoketon-carbonsäure oder der Benzanthron-carbonsäure vorlag. Die Säure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe ohne jede Fluorescenz. Da Benzanthronderivate sich durch ihre intensive Fluorescenz-Erscheinung in schwefelsaurer Lösung kennzeichnen, so dürfte hier Allochrysoketon-carbonsäure-monosulfosäure vorliegen. Zur Entscheidung über die Stelle, wo die Sulfogruppe in den Kern eingetreten ist, haben wir keine Versuche angestellt, doch ist anzunehmen, daß sie die nicht substituierte Hälfte des Naphthalinringes aufsuchte.

Der Fluorenon-Charakter wurde durch Oxim-Bildung nachgewiesen.

5 g Sulfosäure werden in etwa 60 ccm heißem Wasser gelöst und mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Der orangerot gefärbten Lösung wurden 3 g salzsaures Hydroxylamin hinzugesetzt und 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt, wobei allmählich Farbaufhellung eintrat. Dann wurde heiß mit Salzsäure versetzt, worauf sich beim Erkalten das Oxim als citronengelber Niederschlag absetzte. Der Körper wurde abfiltriert, auf Ton abgepreßt und aus sehr viel Eisessig einmal krystallisiert. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produkts lag über 400°.

2. Umlagerung von Benzofluorenon in Benzanthron.

Als Ausgangsmaterial nahmen wir das von Schaarschmidt erhaltene Benzofluorenon¹⁾.

¹⁾ B. 49, 1449 [1916].

1. 0.2 g des feingepulverten Ketons wurden gelöst in 10 ccm 93-proz. Schwefelsäure und 4 Stunden auf 100° erhitzt. Nach Auftreten der ersten deutlichen Fluorescenz wurde die Lösung in Wasser eingegossen, wobei nichts ansah. Es war also alles in lösliche Sulfosäure umgewandelt.

2. 0.2 g feingepulvertes Keton wurden gelöst in 10 ccm 93-proz. Schwefelsäure und 1 Stunde lang auf 100° erhitzt. Beim Eingießen in Wasser blieben nur wenige Flocken eines gelben Produkts ungelöst.

3. 0.1 g feingepulvertes Keton wurde gelöst in 5 ccm 93-proz. Schwefelsäure und die Lösung 1½ Stunden bei 50° gehalten. Beim Eingießen in Wasser ging alles in Lösung.

4. 0.2 g feingepulvertes Keton wurde in 10 ccm 93-proz. Schwefelsäure gelöst und die Lösung 20 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Beim Eingießen in Wasser fiel unverändertes Keton vom Schmp. 158° wieder aus.

3. Darstellung von 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbon-säure-imid (Formel IX).

13 g feingepulvertes 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbon-säure-anhydrid wurden während 1 Stunde bei 240—250° mit Ammoniakgas behandelt. Die Masse sinterte etwas zusammen, und es entstand ein schwach graugefärbter Kuchen. Ausbeute an Rohprodukt 12.7 g. Aus Nitro-benzol krystallisiert das Produkt in dichten, farblosen, feinen Nadeln vom Schmp. 249°.

0.2032 g Sbst.: 9 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ (273). Ber. N 5.12. Gef. N 5.22.

4. Umlagerung von 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbon-säure-imid in Allochrysoketon-carbonsäure-amid bezw. freie Säure.

1 g 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbon-säure-imid wurde fein gepulvert und gelöst in 10 ccm 96-proz. Schwefelsäure. Die entstandene chromgelbe Lösung wurde in ein auf 85° angeheiztes Ölbad gebracht, wobei die Farbe sehr bald in dunkelgrün umschlägt. Als die Lösung eine Temperatur von 75° zeigte, wurde 5 Minuten hierbei gehalten und darauf in Wasser eingegossen. Nach Aufkochen und Filtrieren wurde der Rückstand mit verdünntem Alkali aufgeköcht und filtriert. Beim Ansäuern des Filtrats fiel Allochrysoketon-carbonsäure in dunkelroten Flocken aus. Der orangerot gefärbte, in Alkali unlösliche Rückstand wurde aus Eisessig krystallisiert. Schmp. 281—282°.

0.2089 g Sbst.: 8.75 ccm N (14°, 766 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ (273). Ber. N 5.13. Gef. N 5.02.

Demnach stellt das Produkt Allochrysoketon-carbonsäure-amid dar.

5. Überführung des Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonssäure-imids in Benzanthron-carbonsäure-amid

(vergl. Formeln IX—XII, S. 1078).

2.3 g fein pulverisiertes 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonssäure-imid wurden in der Kälte in 23 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und der Kolben sofort in ein auf 140° angeheiztes Ölbad eingestellt. Während der Operationsdauer wurde mit einem Thermometer gut gerührt. In etwa 5 Minuten stieg die Temperatur bis auf 130° und wurde hier noch 5 Minuten gehalten. Alsdann wurde in Wasser eingetragen, aufgeköcht, filtriert und der Rückstand mit Alkali behandelt. Der gut gewaschene und getrocknete Rückstand wurde aus Nitro-benzol krystallisiert. Ausbeute 0.8 g Säureamid. Schmp. 306°. Mischschmelzpunkt mit dem aus der Benzanthron-carbonsäure dargestellten Säureamid: 305°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit intensiver gelbgrüner Fluorescenz.

0.3234 g Sbst.: 9.7 ccm N (15°, 775 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ (273). Ber. N 5.13. Gef. N 5.21.

Aus dem sauren Filtrat schied sich beim Erkalten eine in der Kälte in Wasser schwer lösliche Sulfosäure ab. Ausbeute 0.4 g. Aus dem alkalischen Filtrat wurde beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure eine rote Säure ausgeschieden, die aus Eisessig krystallisiert, den Schmp. 288° zeigte und damit sich als Allochrysoketon-carbonsäure charakterisierte.

114. Alfred Schaarschmidt und E. Georgeacopol: Eine neue Benzanthron-Synthese. III.¹⁾

[Aus dem Technisch-Chemischen Institut der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 27. März 1918.)

In einer früheren Mitteilung über »Eine neue Benzanthron-Synthese¹⁾ wurde gezeigt, daß substituierte 3,4-Benzofluorenone sich leicht und in quantitativer Ausbeute in Benzanthron überführen lassen. Als Beispiel hatten wir die Darstellung von 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure²⁾ (Formel II) aus Allochrysoketon-carbonsäure (Formel I) ge-

¹⁾ Vergl. Schaarschmidt, B. 50, 294 [1917] und die voranstehende Abhandlung.

²⁾ B. 50, 294 [1917].