

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.<sup>1)</sup>**

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

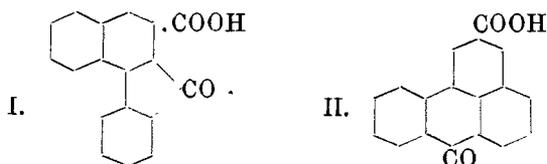
(Eingegangen am 27. März 1918.)

In einer früheren Mitteilung über »Eine neue Benzanthron-Synthese<sup>1)</sup> 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-carbonsäure<sup>2)</sup> (Formel II) aus Allochrysoketon-carbonsäure (Formel I) ge-

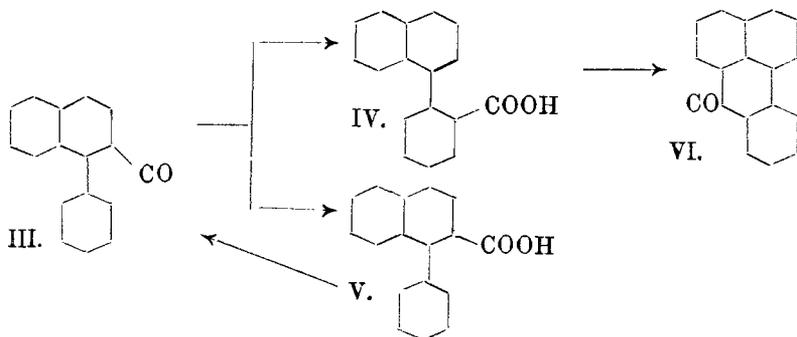
<sup>1)</sup> Vergl. Schaarschmidt, B. 50, 294 [1917] und die voranstehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> B. 50, 294 [1917].

wählt, da letztere Säure nach der von Schaarschmidt aufgefundenen Methode<sup>1)</sup> leicht und in größeren Mengen darstellbar ist.



Die Aufspaltung des Fluorenon-Ringes der 3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäure verläuft sehr glatt und, was bemerkenswert ist, nur in einer Richtung, was jedenfalls auf den Einfluß der Carboxylgruppe zurückzuführen ist. Wir haben nun diese Methode der Umlagerung eines 3,4-Benzofluorenon-Derivates auf den Grundkörper, das 3,4-Benzofluorenon übertragen, um auf diese Weise zum Benzanthron selbst zu gelangen. Die früher ausgesprochene Vermutung, daß bei der Kalischmelze das 3,4-Benzofluorenon zwei Spaltsäuren liefern würde, hat sich bestätigt. Wir haben eine schwerer lösliche Säure vom Schmp. 161.5° isolieren können, deren Säurechlorid leicht mittels Aluminiumchlorids Benzanthron lieferte. Das zweite Spaltprodukt bildete ein leicht schmelzendes, sehr leicht lösliches Produkt. Aus dem Säurechlorid wurde hier mittels Aluminiumchlorids jedoch nur 3,4-Benzofluorenon zurückerhalten. Die Trennung der beiden Spaltprodukte der Kalischmelze gelang mittels Methylalkohols, in dem die bei 161.5° schmelzende Säure schwerer löslich ist als ihr Isomeres. Die Spaltung des 3,4-Benzofluorenon (III.) und die Bildung des Benzanthrons (VI.) verläuft demnach wie folgt:



Bei der Spaltung der 3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäure findet die Spaltung ausschließlich an der der Carboxylgruppe benachbarten Stelle statt. Da, wie gezeigt, beim 3,4-Benzofluorenon beide Spalt-

<sup>1)</sup> B. 48, 1826 [1915].

produkte sich bilden, so ist bewiesen, daß die Carboxylgruppe einen stark lockernden Einfluß auf die benachbarte Bindung des Fluorenon-Carbonyls ausübt.

Die Versuche, durch Hofmannsche Umlagerung der aus der 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäure erhaltenen Benzanthron-carbonsäure Amino-benzanthron, bezw. daraus Benzanthron darzustellen, haben bisher keinen Erfolg gehabt. Das Benzanthron-carbonsäureamid setzt sich nämlich ebenso wie das 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäureamid nach der Hofmannschen Reaktion nur in sehr geringen Mengen in das entsprechende Amid um.

Bei der Benzofluorenon-1-carbonsäure gelang, wie Schaarschmidt gezeigt hat, die Abspaltung der Kohlensäure der Carboxylgruppe durch bloße Destillation. Wir haben das Verfahren etwas abgeändert und geben die neue Vorschrift zur Darstellung des 3.4-Benzofluorenon im Versuchs-Teil an.

Benzanthron-carbonsäure, in der gleichen Weise behandelt liefert ein sehr unreines Destillationsprodukt. Gute Ausbeute an Benzanthron erhielten wir bei Verwendung des Ammoniumsalzes der Benzanthron-carbonsäure. Die Darstellungsmethode ist ebenfalls im Versuchs-Teil beschrieben worden.

Das aus der letzteren Methode erhaltene Benzanthron stimmt völlig mit dem aus dem 3.4-Benzofluorenon durch Umlagerung und mit dem nach Bally und Scholl<sup>1)</sup> erhaltenen Benzanthron überein.

#### Versuchs-Teil.

1. Darstellung von 3.4-Benzofluorenon aus 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäure (Allochrysoketon-carbonsäure)<sup>2)</sup>.

8 g krySTALLisierte 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäure werden in eine Retorte von 50 ccm Inhalt gegeben und langsam erhitzt. Nachdem die Schmelztemperatur überschritten ist, tritt bald Entwicklung von Kohlensäure ein. Man leitet die Abspaltung von Kohlensäure so, daß nur sehr gelindes Schäumen auftritt. Sobald die Masse dicklich wird und die Kohlensäure-Entwicklung nachläßt, treibt man durch rasches, starkes Erhitzen das gebildete 3.4-Benzofluorenon über. Das gebildete Fluorenon erstarrt schon im Retortenhals zu einer orange-farbenen Masse. Der ganze Prozeß soll etwa 3 Minuten dauern. Die Masse wird zunächst mit wenig kaltem Eisessig in der Reibschale verrieben, abgesaugt und mit Wasser gewaschen, dann kocht man mit

<sup>1)</sup> Bally, B. 38, 194 [1904]; vergl. auch Bally und Scholl, B. 44, 1656 [1911].

<sup>2)</sup> Vergl. auch B. 49, 1449 [1916], Schaarschmidt.

verdünntem Ammoniak auf, filtriert, wäscht und krystallisiert aus Eisessig wiederholt um. Nach dreimaligem Umkrystallisieren zeigt das Produkt den richtigen Schmelzpunkt und die charakteristischen Eigenschaften.

## 2. Spaltung des 3.4-Benzofluorenon (Allochrysoketons).

5 g fein pulverisiertes, reines 3.4-Benzofluorenon (Allochrysoketon) wurden in 40 g geschmolzenem Kaliumhydroxyd bei 230—235° portionsweise eingetragen unter Rühren mit einer Kupferstange. Das Keton wurde sofort vom Kali angegriffen, und das Spaltprodukt schied sich an der Oberfläche als harzige Masse aus. Nach kurzer Zeit wurde sie zähe, schließlich bröcklich und bildete mit dem geschmolzenen Kali einen homogenen Brei. Die Spaltung ist zu Ende geführt, wenn sich eine Probe völlig in Wasser löst; dies ist meist nach 45 Minuten der Fall. Nach dem Abkühlen löst man die Schmelze in Wasser. Die gelbe Lösung wurde zum Sieden erhitzt, der Überschuß von Alkali mit Säure abgestumpft, filtriert und in der Kälte mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das Spaltprodukt fällt als weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und nach dem Waschen erst auf Ton, dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Das Rohprodukt schmilzt schon bei gelindem Erwärmen auf etwa 100° zusammen. Es besteht aus einer Mischung der beiden isomeren Spaltsäuren IV und V, neben kleinen Mengen von Verunreinigungen; es löst sich sehr leicht in organischen Lösungsmitteln.

Die Trennung ließ sich durch Methylalkohol bewerkstelligen. Zu diesem Zweck wurde die Mischung in sehr wenig Methylalkohol gelöst und die Lösung stehen gelassen. Nach Ausscheiden eines weißen Niederschlages wurde abfiltriert, dreimal auf der Nutsche mit wenig eiskaltem Methylalkohol gewaschen und zum zweiten Mal aus Methylalkohol krystallisiert. Die gereinigte Säure ist nun schwerer löslich geworden. Sie krystallisiert in feinen, farblosen, rhomboedrischen Kryställchen vom Schmp. 161.5°. Ausbeute ca. 1 g.

$C_{27}H_{12}O_2$  (248). Ber. C 82.25, H 4.83.

Gef. > 81.97, > 4.95.

Die erste Mutterlauge wurde zur Trockne eingedampft und durch Extraktion des festen Rückstandes mit eiskaltem Methylalkohol die zweite, isomere Säure in Lösung gebracht. Diese Säure enthielt noch kleine Mengen Verunreinigungen. Sie ist in sämtlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Wir haben das Rohprodukt ohne weitere Reinigung in das Fluorenon zurückverwandeln können.

Durch Abdampfen des Alkohols und Trocknen wurden 1.2 g Säure erhalten. Dieselbe wurde in 12 cem trockenem Benzol gelöst,

mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid versetzt und die Mischung zum Sieden erhitzt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde nach dem Abkühlen der Lösung mit 2.5 g feingepulvertem Aluminiumchlorid portionsweise versetzt. Es entwickelte sich reichlich Salzsäure, und nach ca. einstündigem Erhitzen auf 60—65° war die Reaktion beendet. Die Masse wurde mit Wasser zersetzt, das Benzol mit Wasserdampf abdestilliert und der feste, braune Rückstand mit verdünnter Salzsäure und Wasser nachgewaschen. Das Rohprodukt wurde in Eisessig gelöst, mit Tierkohle behandelt und nach Abtreiben des überschüssigen Eisessigs der Krystallisation überlassen. Durch Waschen mit Benzol, Alkohol und Äther wurden die Krystalle von Verunreinigungen befreit. Der Rückstand war nahezu rein und lieferte nach nochmaliger Krystallisation aus Eisessig orangefarbige Rhomboeder der stabilen Form des Allochrysoketons vom Schmp. 160°. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe ohne Fluorescenz. Eine Bestimmung des Mischschmelzpunktes, mit reinem Keton, dargestellt aus der Allosäure, ergab den Schmp. 160°.

### 3. Kondensation der *o*- $\alpha$ -Naphthyl-benzoessäure zu Benzanthron.

0.8 g reine *o*- $\alpha$ -Naphthyl-benzoessäure wurden in 10 ccm Benzol suspendiert und dazu 1 Mol. Phosphorpentachlorid gegeben. Bei ca.  $\frac{1}{2}$ -stündigem Sieden wurde unter Salzsäure-Entwicklung das Säurechlorid gebildet, wobei alles in Lösung ging. Nach dem Abkühlen setzte man 2 g feingepulvertes Aluminiumchlorid zu und erwärmte 2 Stdn. im Wasserbad auf ca. 60°. Nach Aufgießen auf Eis wurde das Benzol mit Wasserdampf überdestilliert und das erhaltene gelbbraune Produkt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, gewaschen, mit Alkali behandelt und auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt stellt ein braungefärbtes Pulver vom Schmp. 162° dar. Ausbeute 0.7 g. Aus Alkohol erhält man fein gelbe Nadeln vom Schmp. 169°. Diese lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv gelb-grüner Fluorescenz.

Eine Bestimmung des Mischschmelzpunktes mit Benzanthron, welches aus Anthranol nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik erhalten worden war, ergab den Schmelzpunkt von 169—170°.

### 4. Darstellung von Benzanthron durch trockne Destillation des Ammoniumsalzes der Benzanthron-carbonsäure.

2 g reine Benzanthron-carbonsäure wurden in überschüssigem, wäßrigem Ammoniak gelöst und auf dem Wasserbad zur Trockne ab-

gedampft. Der Rückstand wurde bei 105° getrocknet, alsdann fein pulverisiert und der Destillation unterworfen.

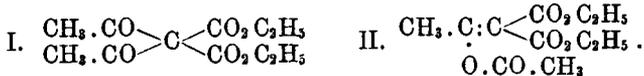
In einer möglichst kleinen Retorte wurde anfangs bis zum Schmelzen erhitzt, dann vorsichtig die Temperatur erhöht, bis die Ammoniak- und gleichzeitig stattfindende Kohlensäure-Abspaltung vorüber war. Man erkennt das Ende der Abspaltung daran, daß die anfangs sehr lebhaft Gasentwicklung zum Stillstand kommt. Das hierbei gebildete Benzanthron wurde alsdann mit starker Flamme überdestilliert, wobei ein geringer Teil verkohlte. Das abdestillierte Produkt stellt eine grüngefärbte feste Masse dar, Unzersetzte Carbonsäure wurde mit Ammoniak extrahiert. Es hinterblieb ein grünlichgelber Rückstand, der bei 105° getrocknet wurde. Ausbeute 0.9 g, d. h. ca. 50 %. Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol wurden feine, gelbe Nadeln erhalten vom Schmp. 169—170°.

Eine Bestimmung des Mischschmelzpunktes dieses Produktes mit Benzanthron, welches nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellt war, ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

### 115. Karl v. Auwers und Elisabeth Auffenberg: Über die Konstitution des Dioxal-malonsäureesters und anderer acylierter Säureester.

(Eingegangen am 26. März 1918.)

Wie wir vor kurzem<sup>1)</sup> hier darlegten, besitzt der sogenannte Diacetyl-malonsäurediäthylester nicht die diesem Namen entsprechende Struktur I, sondern ist ein O-Acetylerster von der Formel II:



Das Gleiche gilt für die nächsten Homologen dieses Esters.

Die Frage, ob sich etwa in kleinen Mengen auch Ester der ersten Form bilden, und wie weit überhaupt das Bestehen echter Diacetyl-malonsäureester als wahrscheinlich anzusehen sei, ließen wir dabei offen.

Bald darnach machte uns Hr. R. Scholl freundlichst darauf aufmerksam, daß nach seiner Ansicht in dem von ihm und Egerer<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> B. 50, 929 [1917].      <sup>2)</sup> A. 397, 301 [1913].