

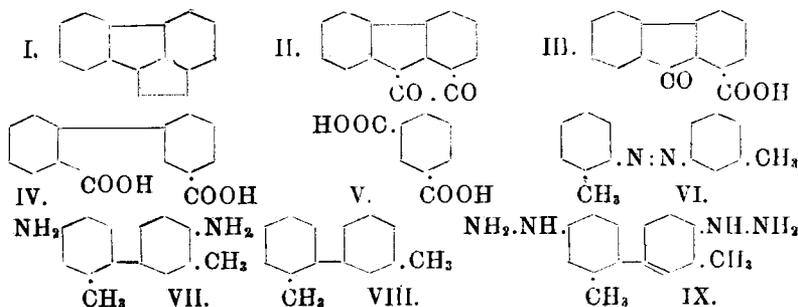
40. Fritz Mayer und Karl Freitag:

Beitrag zur Konstitution des Fluoranthens. (Synthese der Isodiphensäure und der Fluorenon-1-carbonsäure.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 20. November 1920.)

Die Konstitution des in dem Nachlaufe von Phenanthren-Fractionen des Steinkohlenteers vorhandenen Fluoranthens (I.) ist von seinem Entdecker Fittig¹⁾ auf Grund der bei der oxydativen Spaltung erhaltenen Abbauprodukte ermittelt worden. Er konnte zeigen, daß man bei der Behandlung des Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure einmal das Fluoranthenchinon (II.) und dann die Fluorenon-1-carbonsäure (III.) erhalten kann:



Letztere Säure läßt sich zu einer Diphenyl-dicarbonssäure aufspalten, der Fittig auf Grund eines Abbaus zur Isophthalsäure (V.) die Konstitution einer Diphenyl-2.3'-dicarbonssäure (IV.) zubilligte, die er Isodiphensäure nannte. Auf dieser Auffassung fußend, hat er die Konstitution der Fluorenon-carbonsäure, des Chinons und schließlich auch des Fluoranthens selbst, wie in den Formeln I.—III. angedeutet, als wahrscheinlich²⁾ erschlossen.

Auffallend bleibt nur die Tatsache, daß die Oxydation des Chinons II. zur Fluorenon-carbonsäure (III.) nach Fittigs Angaben nicht gelingt. Der schwächste Punkt der Beweisführung liegt darin, daß weder die Isodiphensäure, noch die Fluorenon-1-carbonsäure, welche

¹⁾ A. 193, 142 [1878]; 200, 1 [1880]; vergl. auch Goldschmiedt M. 2, 7 [1881] (dryl aus Stuppelt).

²⁾ Vergl. z. B. V. Meyer und P. Jacobsons Lehrbuch II, 2, S. 638: »Die Diphenylketon-carbonsäure läßt sich zu einer Diphenyl-dicarbonssäure aufspalten, deren eine Carboxylgruppe die Stelle 2, die andere höchstwahrscheinlich die Stelle 3 einnimmt usw.

Die Oxydationsprodukte des Fluoranthens besitzen sonach mit großer Wahrscheinlichkeit die folgenden Formeln usw.

den Stützpfiler für die Konstitutionserforschung des Fluoranthens bilden, synthetisch dargestellt und mit den Fittigschen Abbauprodukten verglichen wurden.

Versuche von F. Mayer¹⁾, das Fluoranthen synthetisch aufzubauen, waren wie auch frühere von C. Graebe²⁾ fehlgeschlagen. Vor ihrer Wiederaufnahme schien es daher wünschenswert, durch Synthese³⁾ der genannten Säuren die Konstitution des Fluoranthens sicher zu stellen. Für die Synthese stehen zwei Wege⁴⁾ zur Verfügung:

I. Aus 2.3'-Dimethyl-azobenzol (VI.) kann durch Reduktion und Umlagerung 4.4'-Diamino-2.3'-dimethyl-diphenyl (VII.), daraus durch Entaminierung 2.3'-Dimethyl-diphenyl (VIII.) und durch Oxydation Diphenyl-2.3'-dicarbonsäure (IV.) erhalten werden.

Dabei ist die Voraussetzung gemacht, daß bei der Umlagerung der Azoverbindung (VI.) ein Abkömmling des Diphenyls erhalten wird. Der Beweis wurde durch Kennzeichnung der Tolidinbase als primäres Diamin erbracht.

Weiterhin ist dabei vorausgesetzt, daß die Umlagerung die Methylgruppen in die 2.3'-Stellung lenkt. Nach den bisher bei Hydrazoverbindungen mit unbesetzten *para*-Stellen zur Hydrazogruppe gemachten Erfahrungen, z. B. von P. Jacobson⁵⁾ und G. Schultz⁶⁾, besteht darüber kaum ein Zweifel. Die Genannten haben nämlich bewiesen, daß die Umlagerung solcher Hydrazoverbindungen derart verläuft, daß Substituenten in *ortho*- bzw. *meta*-Stellung zur Hydrazogruppe in *meta*- bzw. *ortho*-Stellung zur Verknüpfungsstelle des Diphenylkernes treten. Der Beweis für die 2.3'-Stellung der Methylgruppen ließ sich durch die Synthese des Ditolyls nach II. erbringen.

II. Eine Übertragung der Synthese symmetrischer Diphenyl-derivate (Ullmann) auf unsymmetrische mit Hilfe von jodsubstituierten Benzol-Abkömmlingen und Kupferpulver, läßt die Bildung von 2.3'-Dimethyl-diphenyl aus *o*- und *m*-Jod-toluol als möglich erwarten. Die gewünschte Säure kann dann durch Oxydation erhalten werden.

Zur Synthese unter I. ist anzuführen, daß für die Darstellung des 2.3'-Azotoluols (VI.) einerseits alkalische Kondensation von *o*-Nitro-toluol mit *m*-Toluidin (12% Ausbeute), bzw. von *m*-Nitrotoluol mit *o*-Toluidin (48% Ausbeute) als sinngemäße Übertragung

¹⁾ B. 46, 2579 [1913].

²⁾ B. 37, 4155 [1904]

³⁾ Einzelheiten siehe Dissertation von K. Freitag, Frankfurt a. M.

⁴⁾ Der von C. Paal und E. Fritzweiler, B. 25, 3167, 3590 [1892] an gegebene Weg kommt nicht in Betracht.

⁵⁾ B. 28, 2541 [1895]. ⁶⁾ B. 17, 468 [1884] und A. 352, 111 [1907].

eines Verfahrens von Sandmeyer¹⁾ in Frage kommt. Vorzuziehen ist der etwas längere Weg, welcher von diazotiertem *o*-Toluidin und Kupplung dieses mit *o*-Toluidin als Komponente zu 4'-Amino-2,3'-dimethyl-azobenzol führt, weil letzteres Produkt ein technisches ist. Es wurde uns auch von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Die Entaminierung dieser Verbindung gelingt, wie schon G. Schultz²⁾ fand, durch Verkochen der Diazoverbindung mit Alkohol; die Reduktion und Umlagerung³⁾ des so entstandenen Azotoluols führte über die Hydrazoverbindung in einem Vorgange mittels Zinnchlorür in salzsaurer Lösung zu dem gesuchten Tolidin (VII.).

G. Schultz⁴⁾ hat nun durch Verkochen der Tetrazoverbindung des Tolidins mit Alkohol das 2,3'-Dimethyl-diphenyl (VIII.) mit 15% Ausbeute erhalten. Ein besserer Weg⁵⁾ bot sich in der Einwirkung von Zinnchlorür auf die Tetrazoverbindung⁶⁾, wobei das 4,4'-Dihydrazino-2,3'-dimethyl-diphenyl (IX.) entstand. Die Oxydation zum Kohlenwasserstoff (30% Ausbeute) erfolgte durch Destillation der freien Hydrazinbase mit Kupferacetat. Auch Kupfersulfat-Lösung kann — entgegen einer Beobachtung von Schultz⁷⁾ beim 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenyl — verwandt werden. Endlich haben wir die physikalischen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs⁸⁾ festgestellt.

Bei der Oxydation des 2,3'-Ditolyls mit Chromsäure hat G. Schultz Isophthalsäure erhalten. Durch Anwendung von Kaliumpermanganat ließ sich jedoch vermeiden, daß der Kern, der die Methylgruppe in *ortho*-Stellung zur Verknüpfungsstelle trägt, aboxydiert wird. Die Ausbeuten sind vorzüglich, Aussehen, Krystallform und Schmelzpunkt der Säure entsprachen den Angaben Fittigs. Zum Vergleich wurde Isodiphensäure nach Fittig aus einem zur Verfügung stehenden Präparat von Fluorenon-1-carbonsäure dargestellt. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

Die Isodiphensäure ist somit identisch mit der Diphenyl-2,3'-dicarbonsäure. Beim Ringschluß sind nun zwei Fälle möglich, entweder Bildung der Fluorenon-3-carbonsäure oder der Fluorenon-1-carbonsäure (III.).

¹⁾ D. R.-P. 52839, Frdl. II, 422; auch P. Jacobson, B. 28, 2541 [1895].

²⁾ B. 17, 470 [1884].

³⁾ B. 17, 470 [1884]; vergl. auch B. 28, 2541 [1895]; D. R.-P. 54599, Frdl. II, 435.

⁴⁾ B. 17, 470 [1884]; vergl. auch B. 17, 468 [1884] und B. 22, 587 [1889].

⁵⁾ Andere Methoden: B. 21, 1096 [1888]; A. 352, 111 [1907].

⁶⁾ Vergl. B. 28, 2541 [1895] 7) A. 352, 111 [1907]

Danach sind die Angaben von G. Schultz, B. 17, 470 88 11
e gänzen.

Die Fluorenon-1-carbonsäure ist die von Fittig aus Fluoranthren erhaltene Säure, während die Fluorenon-3-carbonsäure noch unbekannt ist. Wir konnten beim Behandeln mit Schwefelsäure nur die Bildung der Fluorenon-1-carbonsäure beobachten. Das Produkt zeigte Aussehen, Farbe und Krystallform der Fittigschen Diphenylenketon-carbonsäure. Der Schmelzpunkt lag zwar um 1—2° höher, als jener angiebt; die Mischprobe mit einem Präparat nach Fittig dargestellter Diphenylenketon-carbonsäure ergab aber keine Depression, so daß an der Identität nicht zu zweifeln ist. Die Ausbeute ist gering, offenbar infolge der sulfurierenden Wirkung der Schwefelsäure.

Es erschien nun von Interesse, die Synthese unter II. mit Kupferpulver zur Bildung des unsymmetrischen 2,3'-Ditolyls zu versuchen, um so mehr als noch ein unmittelbarer Beweis für die 2,3'-Stellung der Methylgruppen zu erbringen war. Nach der Literatur ist der Verlauf einer solchen unsymmetrischen Synthese erst einmal — und zwar an hochmolekularen Verbindungen — von R. Scholl und O. Dischendorfer, gelegentlich der Pyranthridon-Synthese¹⁾ studiert worden.

Danach war zu erwarten, daß bei der Einwirkung von *o*-Jodtoluol auf *m*-Jodtoluol in Gegenwart von Kupferpulver sich ein Gemisch von 2,2'-Ditolyl, 3,3'-Ditolyl und 2,3'-Ditolyl bilden, und es war nicht vorauszusehen, ob das unsymmetrische Produkt sich abcheiden lassen würde.

Die Siedepunkte der drei Ditolye liegen bei 258°, 273° und 282°, so daß die Abtrennung von 2,2'-Ditolyl möglich, die völlige Trennung von 3,3'- und 2,3'-Ditolyl jedoch nicht wahrscheinlich war. Der Versuch bestätigte die Voraussage. Es wurde ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen erhalten, aus dem zwei Fraktionen dicht beim Siedepunkt des 2,3'-Ditolyls (273°) getrennt der Oxydation unterworfen wurden. Aus dem erhaltenen Säuregemisch konnten 50% bzw. 33% an Isodiphensäure²⁾ isoliert werden.

Die 2,3'-Stellung der Methylgruppen ist durch diese Bildungsweise einwandfrei bewiesen.

Zur Darstellung von Isodiphensäure wird sich der vom *o*-Toluidin bzw. dem Farbstoff ausgehende Weg am besten eignen, die schlechte Ausbeute beim Übergang der Isodiphensäure in die Fluorenon-1-carbonsäure läßt synthetische Versuche zum Aufbau des Fluoranthrens auf diesem Wege nicht als aussichtsreich erscheinen.

Beschreibung der Versuche.

2,3'-Azotoluol (VI.) aus *m*-Toluidin mit *o*-Nitro-toluol.

In ein 100-ccm-Kölbchen mit Steigrohr, Thermometer und Tropf-

¹⁾ B. 51, 491 [1918].

trichter wurden 20 g fein gepulvertes Ätznatron und 20 g *m*-Toluidin gegeben. Es wurden sodann allmählich während 1³/₄ Stdn. unter häufigem Schütteln 22 g *o*-Nitro-toluol (etwas weniger als die berechnete Menge) hinzugegeben, wobei die Temperatur auf 190—200° gehalten wurde. Die Reaktion ist besonders im Anfang heftig und muß langsam geleitet werden. Nach Zusatz der letzten Menge *o*-Nitro-toluol wurde die Temperatur von 200° noch 10 Min. innegehalten und das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen.

Das Gemisch wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch unverändertes *m*-Toluidin in das Chlorhydrat überging. Darauf wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein himbeerfarbenes Öl, das, entgegen den bisherigen Angaben¹⁾, sich im Vakuum destillieren ließ. Sdp._{12 mm} 183—186°. Ausbeute an reinem 2.3'-Azotoluol 12 % der Theorie.

2.3'-Azotoluol aus *o*-Toluidin und *m*-Nitro-toluol.

In derselben Weise, wie beim vorhergehenden Versuch, wurden 20 g feingepulvertes Ätznatron, 20 g *o*-Toluidin und 22 g *m*-Nitro-toluol miteinander in Reaktion gebracht. Temperatur 190—195°. Versuchsdauer: ca. 2 Stde. Der Ansatz lieferte 22 g Rohprodukt und nach der Vakuum-Destillation 16.5 g reines 2.3'-Azotoluol, was einer Ausbeute von 48 % der Theorie entspricht.

2.3'-Azotoluol aus *o*-Toluidin.

Vom *o*-Toluidin ausgehend, wurde durch Diazotierung Diazamino-toluol und daraus 4'-Amino-2.3'-dimethyl-azobenzol hergestellt, und dieses mit Hilfe von nach Wallach und Otto gewonnenem Äthylnitrit in alkoholischer Lösung entaminiert. Das so erhaltene tiefviolette Öl wurde zur Entfernung von Kresolen mit Natronlauge behandelt und im Vakuum fraktioniert. Es geht als himbeerfarbenes Öl vom Sdp._{11 mm} 185—187° über. (Ausbeute 50—60 %).

0.2050 g Sbst.: 0.5999 g CO₂, 0.1228 g H₂O. — 0.1470 g Sbst.: 16.4 ccm N (14°, 760 mm).

C₁₄H₁₄N₂ (210.20). Ber. C 79.96, H 6.71, N 13.33.

Gef. » 79.83, » 6.70, » 13.27.

Darstellung von 4.4'-Diamino-2.3'-dimethyl-diphenyl (VII) (2.3'-Tolidin) durch unmittelbare Reduktion mit Zinnchlorür²⁾.

Je ²/₁₀ Mol. 2.3'-Azotoluol wurden in 80 g Alkohol gelöst, und

¹⁾ B. 17, 471 [1884] und Beilstein IV, S. 1377.

²⁾ Nähere Angaben sind in der Arbeit von G. Schultz, B. 17, 470 [1884], nicht gegeben.

zur warmen Flüssigkeit allmählich unter Umschütteln eine Lösung von 100 g Zinnchlorür in 140 ccm konz. Salzsäure und 54 ccm Wasser gegeben. Fast augenblicklich schied sich das Zinndoppelsalz ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde etwa 4 Stdn. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt und das Gemisch zur Entfernung des Alkohols etwas eingedampft. Nach 12-stündigem Stehen wurde abgesaugt und der Preßkuchen in Wasser gelöst.

Die Lösung des Zinndoppelsalzes wurde mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und die freigewordene Base mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und über Glaubersalz getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die zurückbleibende schwerflüssige dunkelbraune Masse im Vakuum destilliert. Die Base destillierte bei 12 mm Sdp. 243—246° als gelbbraunes Öl, das bald zu einer amorphen, glasigen Masse erstarrte (Ausbeute 60—65 %).

Versuche, das 2,3'-Tolidin zur Krystallisation zu bringen, hatten keinen Erfolg. Das Produkt war aber völlig rein, wie die Analyse, die G. Schultz mangels reinen Materials unterlassen hatte, zeigte.

0.1694 g Sbst.: 0.4905 g CO₂, 0.1166 g H₂O. 0.1331 g Sbst.: 15.2 ccm N (22°, 765 mm). — 0.1824 g Sbst.: 0.5294 g CO₂, 0.1179 g H₂O.

C₁₄H₁₆N₂ (212.22). Ber. C 79.18, H 7.60, N 13.20.
Gef. » 78.99, 79.18, » 7.70, 7.23, » 13.30.

Zur Charakterisierung der Base als primäres Diamin wurden eine Anzahl Azomethine dargestellt, so mit Benzaldehyd (Schmp. 106—107°), mit Salicylaldehyd (Schmp. 160—161°), mit Anisaldehyd (Schmp. 142—143°), mit *p*-Chlor-benzaldehyd (Schmp. 149—150°), mit *o*-Chlor-benzaldehyd (Schmp. 102—103°) und mit *p*-Nitro-benzaldehyd (Schmp. 195—196°). Das Dibenzoylderivat schmilzt bei 245—246°).

4.4'-Tetraacetyldiamino-2,3'-dimethyl-diphenyl.

Die Darstellung der Acetylverbindungen ist erfolgt, weil anfänglich die Absicht bestand, über die acetylierte Base hinweg — der Wasserlöslichkeit halber — die Oxydation der Methylgruppen zu Carboxylgruppen zu versuchen und nach der Verseifung die Entaminierung vorzunehmen. Die erhaltenen acetylierten Aminosäuren ließen sich jedoch schwer reinigen¹⁾.

2,3'-Tolidin wurde mit der 9—10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid 9 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und die Lösung in Wasser gegossen. Die ausgefallene Tetraacetylverbindung erstarrte zu einer weißen, flockigen Masse. Aus Alkohol zweimal umkrystallisiert, bildet sie weiße Blättchen vom Schmp. 191—192°. Rohausbeute 95 % d Th.

¹⁾ Einzelheiten, Analysen usw. siehe Dissert. Freitag.

0.2621 g Sbst.: 0.6636 g CO₂, 0.1473 g H₂O. — 0.1442 g Sbst.: 9.4 ccm N (24°, 758 mm). — 0.1422 g Sbst.: 9.6 ccm N (22°, 738 mm).

C₂₃H₂₄O₄N₂ (380.32). Ber. C 69.44, H 6.36, N 7.36.

Gef. » 69.07, » 6.29, » 7.47, 7.59.

4.4'-Diacetyldiamino-2.3'-dimethyl-diphenyl.

a) *Aus der Base unmittelbar*: 2.3' Tolidin wurde mit der 10-fachen Menge Eisessig 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und die Lösung in Wasser gegeben. Dabei fiel die Diacetylverbindung in Form rot-violetter Flocken aus; durch Aussalzen mit Natriumacetat wurde das Ausflocken unterstützt.

Die Verbindung wurde zweimal aus Nitro-benzol umkrystallisiert, ohne daß es gelungen wäre, sie völlig von einem hartnäckig anhaftenden violetten Farbstoff zu befreien. Schmp. 250—252°. Rein weiß wurde sie erhalten durch Sublimation oder durch Verseifung des Tetraacetyl-2.3'-tolidins.

b) *Aus Tetraacetyl-2.3'-tolidin*: Dieses wurde mit konz. Salzsäure kurz aufgekocht, die Lösung mit Wasser verdünnt und der entstandene Niederschlag nach dem Filtrieren mit heißem Wasser gewaschen. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Nitro-benzol wurde die reine weiße Diacetylverbindung in Form weißer, glänzender Tafeln vom Schmp. 253—254° erhalten.

0.1587 g Sbst.: 0.4227 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.1280 g Sbst.: 10.6 ccm N (25°, 756 mm).

C₁₃H₂₀O₂N₂ (296.27). Ber. C 72.93, H 6.81, N 9.46.

Gef. » 72.66, » 6.52, » 9.44.

Dihydrazino-4.4'-dimethyl-2.3'-diphenyl (IX).

Da G. Schultz¹⁾ die Darstellung des isomeren 4.4'-Dihydrazino-3.3'-dimethyldiphenyls nach dem Verfahren von E. Fischer doch nicht ohne Anwendung von Zinnchlorid gelang, wurde die Methode von V. Meyer und Lecco vorgezogen.

Das salzsaure »Tolidin-dihydrazin« bildet, aus schwach salzsaurem Wasser umkrystallisiert, gelbliche, sternförmig angeordnete Nadelchen. Es wurde in Wasser gelöst, die Lösung von Schmierem getrennt und mit Soda neutralisiert. Das Dihydrazin fiel als gelblichweißer Niederschlag, der auf Ton getrocknet wurde, aus. Wegen der Unbeständigkeit des Hydrazins wurde es sofort weiter verarbeitet.

2.3'-Dimethyl-diphenyl aus dem Dihydrazin.

Die aus $\frac{1}{10}$ Mól. 2.3'-Tolidin erhaltene Menge »2.3'-Tolidindihydrazin« wurde mit 66 g Kupferacetat innig gemischt und das Gemisch

¹⁾ A. 352, 111 [1907].

in einer Retorte der Destillation unterworfen. Das Destillat, das aus einem gelben Öl und Essigsäure bestand, wurde mit Natronlauge neutralisiert. Die Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung nacheinander mit verd. Natronlauge, verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen und über Ätznatron getrocknet. Sie hinterließ ein gelbliches Öl, das über Natrium getrocknet und destilliert wurde. Es ging hierbei größtenteils zwischen 274—276° über.

Eine aus mehreren Ansätzen gewonnene Menge Ditolyl ergab bei der fraktionierten Destillation mit Raschigschen Ringen folgende Fraktionen:

Fraktion I	bis 260°	1.2 g.
» II	260—270°	0.3 »
» III	270—280°	8.8 »
» IV	280—290°	2.0 »
» V	290—300°	3.8 »

Für die Analyse wurde Fraktion III nochmals über Natrium getrocknet und fraktioniert. Dabei ging der größte Teil von 273—276° über; eine Fraktion von 273—274° wurde getrennt aufgefangen und analysiert. Der Kohlenwasserstoff wurde als stark lichtbrechendes, farbloses Öl erhalten. E. Schultz¹⁾ gibt den Sdp. des 2,3'-Ditolyls bei 270° an und beschreibt den Kohlenwasserstoff als schwach gelbliches Öl. Der im Beilstein II, S. 236 angegebene Sdp. von 286° ist unrichtig. Sämtliche Fraktionen können aber unmittelbar zur Oxydation verwandt werden. Rohausbeute 30 % d. Th.

0.1658 g Sbst.: 0.5614 g CO₂, 0.1181 g H₂O. — 0.1985 g Sbst.: 0.6690 g CO₂, 0.1417 g H₂O.

C₁₄H₁₄ (182.18). Ber. C 92.25, H 7.75.
Gef. » 92.37, 91.95, » 7.97, 7.99.

Die Bestimmung der Molekularrefraktion, ausgeführt an der Fraktion 273—276°, ergab:

$D^{20} = 0.9984$, $n_D = 1.5848$; Mol.-Refr.

Ber. 59.65. Gef. 61.13 (Lorentz-Lorenz).

Diphenyl-2,3'-dicarbonsäure (IV.).

In einem Kolben mit Rührwerk, Thermometer, Kühler und Tropftrichter bei einer Versuchsanordnung, die das Rühren im geschlossenen Kolben ermöglichte, wurden 5 g 2,3'-Ditolyl in 200 ccm Wasser suspendiert und zur schwach siedenden Lösung allmählich wenig mehr als die berechnete Menge Kaliumpermanganat (19 g) in 2-proz. Lösung zugegeben. Der Oxydationsprozeß dauerte 18 Stdn.

Das unverbrauchte Kaliumpermanganat wurde durch Aufkochen mit wenig Alkohol zerstört und etwa noch unangegriffenes Ditolyl mit Wasserdampf abgeblasen. Dann wurde vom Braunstein abfiltriert, mit

¹⁾ B. 17, 470 [1884].

siedendem Wasser nachgewaschen und die Filtrate eingengt. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel die Diphenyl-2.3'-dicarbonsäure aus. Ausbeute 4.3 g.

Die Ausbeute hängt von der Reinheit des angewandten Kohlenwasserstoffs ab. In einer Reihe von Versuchen wurden, ohne Berücksichtigung des zurückgewonnenen Ditolyls, bis zu 60—63 % der Theorie an Diphenyl-2.3'-dicarbonsäure erhalten.

Aus verd. Essigsäure krystallisierte die Säure in rein weißen, in einander verwachsenen Nadeln. Schmp. 215—216° unter vorher eintretender Erweichung.

0.1118 g Sbst.: 0.2861 g CO₂, 0.0453 g H₂O. — 0.1152 g Sbst.: 0.2943 g CO₂, 0.0457 g H₂O. — 0.1489 g Sbst.: 0.3798 g CO₂, 0.0591 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₄ (242.15). Ber. C 69.41, H 4.16.

Gef. » 69.81, 69.69, 69.59, » 4.53, 4.44, 4.44.

Nach den Angaben Fittigs wurde aus roher Fluorenon-carbonsäure, welche durch Oxydation aus Phenanthren-Nachläufen erhalten war, mittels der Kalischmelze reine Isodiphensäure vom Schmp. 215—216° hergestellt. Auch der noch etwas unscharfe Schmelzpunkt der synthetischen Isodiphensäure ließ sich durch Schmelzen der Säure mit etwas Kali bessern. Der Mischschmelzpunkt beider Säuren zeigte keine Depression, alle drei Proben schmolzen bei 215—216° neben einander unter Erweichen bei 190—210°. An der Identität kann somit kein Zweifel bestehen.

Diphenyl-2.3'-dicarbonsäure-diamid.

$\frac{1}{200}$ Mol. Isodiphensäure wurde mit $\frac{1}{100}$ Mol. Phosphorpen-tachlorid auf dem Wasserbad erwärmt, bis Verflüssigung eingetreten war. Zur Verjagung des Oxychlorids wurde einige Zeit im Vakuum auf dem Wasserbad weiter erhitzt. Dann wurde das Reaktionsprodukt in konz. Ammoniak eingetragen.

Das Amid schied sich zum Teil krystallinisch, zum Teil als schmieriges Produkt ab, das beim Reiben fest wurde. Aus schwach ammoniakalischem Wasser krystallisierte es in farblosen, zentimeterlangen Stäbchen. Für die Analyse wurde das Produkt zweimal umkrystallisiert. Schmp. 182—183°.

0.1294 g Sbst.: 13.0 ccm N (22°, 761 mm).

C₁₄H₁₂O₂N₂ (240.19). Ber. N 11.67. Gef. N 11.64.

Diphenyl-2.3'-dicarbonsäure-dianilid.

$\frac{1}{200}$ Mol. Isodiphensäure wurde mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad bis zur Lösung erwärmt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wurde die Reaktionsmasse in eine Lösung von $\frac{1}{50}$ Mol. Anilin in Äther eingetragen. Anilid und Anilin-chlorhydrat, die sich abschieden, wurden durch Behandeln mit Wasser getrennt und das Anilid aus Alkohol um-

krystallisiert, wobei es in Form weißer Stäbchen erhalten wurde. Schmp. 219—220°.

0.1781 g Sbst.: 11.0 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{26}H_{20}O_2N_2$ (392.31). Ber. N 7.20. Gef. N 7.25.

Fluorenon-1-carbonsäure (III).

2 g Isodiphensäure wurden mit 5—10 ccm konz. Schwefelsäure 5 Min. auf 140—150° erhitzt, wobei die Säure mit tieferer Farbe in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in Wasser gegeben und die Ausscheidung des ausflockenden, gelben Produktes durch Aussalzen mit Kochsalz und Erwärmen auf dem Wasserbad unterstützt. Durch Umkrystallisieren des getrockneten Rohproduktes aus wenig Toluol wurde reine Fluorenon-1-carbonsäure in goldgelben bis orangeroten, langen Nadeln vom Schmp. 192—194° erhalten. Dabei hinterblieb ein beträchtlicher Rückstand, der in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war und aus welchem sich keine reine Substanz isolieren ließ. Ausbeute 12 % der Theorie.

Schmp. der reinen Diphenylenketon-carbonsäure nach Fittig . . . 191—192°,

» » Mischprobe 191—192°,

» » synthetischen Fluorenon-1-carbonsäure 192—194°.

Der etwas höhere Schmelzpunkt der synthetischen Säure spricht für die besondere Reinheit des Präparates, das auch an Farbschönheit das Abbauprodukt übertraf.

0.1196 g Sbst.: 0.3290 g CO_2 , 0.0384 g H_2O .

$C_{14}H_8O_3$ (224.13). Ber. C 74.99, H 3.60.

Gef. » 75.05, » 3.60.

Die Halochromie-Färbungen der beiden Säuren mit Schwefelsäure waren übereinstimmend.

Diphenyl-2.3'-dicarbonsäure aus 2.3'-Ditolyl, hergestellt aus *o*- und *m*-Jod-toluol.

Das angewandte *m*-Jod-toluol war ein Kahlbaum-Präparat vom Sdp. 209—211°, das *o*-Jod-toluol wurde aus *o*-Toluidin hergestellt (74 % Ausbeute) und zeigte den Sdp. 207—209°.

Zur Darstellung des Diphenyl-Derivates wurden in mehreren Ansätzen je 16 g *o*-Jod-toluol und *m*-Jod-toluol mit 32 g Naturkupfer C in einer Bombe 4 Stdn. auf 230—240° im Schüttelofen erhitzt. Die halb feste Reaktionsmasse wurde mit Äther vielfach extrahiert, die ätherische Lösung über Ätzkali getrocknet und der Äther abdestilliert.

Je 56 g *o*- und *m*-Jod-toluol lieferten 38 g Öl, das mehrfach wie folgt fraktioniert wurde. Siedepunkt von 2.2'-Ditolyl 257—259°, von 3.3'-Ditolyl 286°¹⁾, von 2.3'-Ditolyl 273—274°.

¹⁾ A. 332, 41, 43 [1904].

Fraktionen:

<p style="text-align: center;">38 g Öl</p> <p>I. bis 245° 6 g II. 245—265° 1.3 » III. 265—276° 17.7 » IV. 276—285° 10.3 V. 285—300° 1.3 »</p> <hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> <p style="text-align: right;">36.6 g</p> <p>II u. IV zus. 11.6 g</p> <p>1. bis 269° 0.8 g 2. 269—273° 1.4 » 3. 273—280° 5.4 » 4. 280—290° 2.7 »</p> <hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> <p style="text-align: right;">10.3 g</p>	<p style="text-align: center;">III. 17.7 g</p> <p>A. bis 269° 1.0 g B. 269—273° 9.1 » C. 273—279° 6.0 »</p> <hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> <p style="text-align: right;">16.1 g</p> <p>B u. C, 2 u. 3 zus. 21.9 g</p> <p>a) bis 270° 1.9 g b) 270—274° 11.6 » c) 274—280° 6.3 » d) 280—284° 0.7 »</p> <hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> <p style="text-align: right;">20.5 g</p>
---	--

Insgesamt waren also 10 11 g unter 270° siedender Anteile durch die Fraktionierung ausgeschieden (27.30% der theoretisch möglichen Menge an Diphenylderivat).

Der Oxydationsversuch zur Dicarbonsäure wurde nach der oben gegebenen Vorschrift mit je 3 g von Fraktion b und c und je 12 g Kaliumpermanganat ausgeführt.

Der Oxydationsversuch mit der Fraktion b lieferte 1 g einer Säure von gelblich weißer Farbe, die bei 200—215° teilweise, bei 250° aber noch nicht klar geschmolzen war.

Die durch Oxydation der Fraktion c erhaltene Säure (1.2 g) war von hellgelber Farbe und zeigte im Schmelzpunkt ähnliches Verhalten.

Da anzunehmen war, daß die aus dem beim Sdp. 257—259° übergehenden 2.2'-Ditoluol entstehende Diphensäure nicht mehr in den Oxydationsprodukten vorhanden war, so konnte das Säuregemisch lediglich aus der Diphenyl-3.3'-dicarbonsäure und der Diphenyl-2.3'-dicarbonsäure bestehen. Die erstere Säure, für die die Schmp. 356 (357°¹⁾, über 340°²⁾ und 339—341°³⁾ angegeben sind, soll in Wasser unlöslich sein. Durch Ausziehen der Oxydationsprodukte mit Wasser wurde wirklich reine Isodiphensäure erhalten, und zwar aus 0.5 g Oxydationsprodukt aus Fraktion b 0.25 g, aus 0.5 g Oxydationsprodukt c 0.15 g Isodiphensäure. Der Rückstand schmolz höher als 250°.

¹⁾ A. 332, 73 [1904]. ²⁾ B. 21, 983 [1888]. ³⁾ B. 31, 2887 [1898].