

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

1936, Nr. 10.

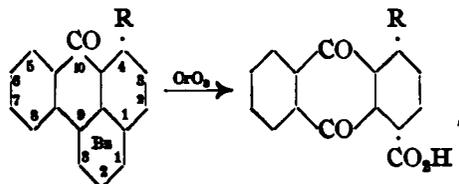
— Abteilung B (Abhandlungen) —

7. Oktober.

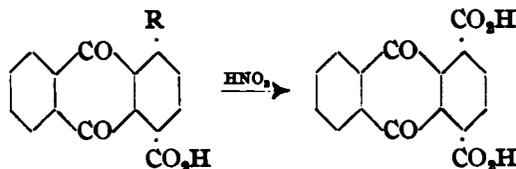
403. G. Charrier und E. Ghigi: Über die Alkylierung und Arylierung von 1.9-Benzanthron-(10) mittels der Grignardierung. — Oxydativer Abbau von 4-Phenyl-1.9-benzanthron-(10).

[Aus d. Institut für pharmazeutische u. toxikologische Chemie d. Kgl. Universität Bologna.]
(Eingegangen am 3. August 1936.)

In den vorangehenden Arbeiten¹⁾ zeigten wir, daß bei der Einwirkung von Alkyl- und Aryl-magnesiumhalogeniden nach Grignard auf das gewöhnliche Benzanthron vorzugsweise Addition in 1.4-Stellung erfolgt, wobei im allgemeinen ein 4-Alkyl- bzw. 4-Aryl-benzanthron entsteht. Wir haben den erhaltenen Produkten die Struktur von 4-Alkyl- bzw. 4-Aryl-Derivaten zugeschrieben, weil wir aus ihnen durch Oxydation mit Chromsäure die entsprechenden 4-substituierten Anthrachinon-carbonsäuren-(1) erhalten haben:

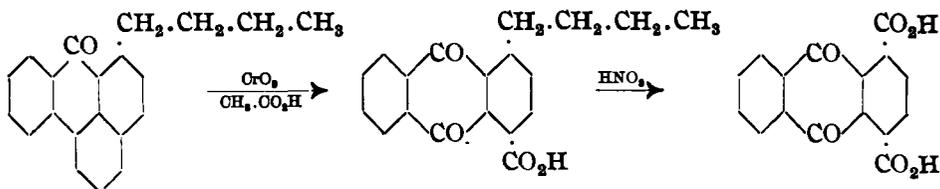


die ihrerseits durch Oxydation mit Salpetersäure in allen Fällen in Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.4) umgewandelt werden.



¹⁾ Über die Konstitution des 1.9-Benzanthrons-(10): Atti IV. Congresso Nazionale di Chimica pura e applicata, Roma e Abruzzo, Juni 1932, X, S. 446. — Einwirkung von Alkyl-magnesiumjodiden auf 1.9-Benzanthron-(10): Gazz. chim. Ital. **62**, 928 [1932]; Atti R. Accad. Lincei Rend. [6] **16**, 257 [1932]. Über die Konstitution der durch Einwirkung von Alkyl-magnesiumhalogeniden auf Benzanthron erhaltenen Alkyl-benzanthrone: Atti Società Progresso Scienze, Riunione XXII, Bari, Oktober 1933.

Der oxydative Abbau mit Chromsäure erfolgte demnach bei den Alkylbenzanthronen ganz entsprechend wie der des Benzanthrons selbst, während das durch Grignardierung von Benzanthron mit Phenyl-magnesiumbromid erhaltene 4-Phenyl-benzanthron sich anders verhielt. Bei den Alkylbenzanthronen haben wir dies mit Sicherheit schon Ende 1931 festgestellt. Clar²⁾ und später Nakanishi³⁾ erklärten indessen den Verlauf der Grignardischen Reaktion so, daß sich nach Addition in 1.6-Stellung 3-Bz-Alkyl-, -Aralkyl- und -Aryl-Derivate bilden. Sie hielten aber fälschlich die Verbindung, die man aus den durch Oxydation mit Chromsäure dargestellten Produkten erhält, für Anthrachinon-carbonsäure-(1), während sie sehr verschieden von dieser und beim 4-Phenyl-benzanthron gar kein Anthrachinon-Derivat ist. Nakanishi stellte auch durch Einwirkung von *n*-Butyl-magnesiumjodid auf Benzanthron nach Grignard *n*-Butyl-benzanthron dar. Er faßte dieses Alkyl-benzanthron als 3-Bz-Derivat auf und schloß dadurch auf jeden Fall aus, daß das *n*-Butyl in dieser Verbindung, wie das Phenyl in dem nach Grignard erhaltenen Phenyl-benzanthron sich in dem Anthrachinonring des Benzanthrons befinden könnte. Wir haben die Darstellung des *n*-Butyl-benzanthrons nach Nakanishi wiederholt, haben es mit Chromsäure-Gemisch oxydiert und haben, wie nach unserer früheren allgemeinen Feststellung vorauszusehen war, 4-*n*-Butyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) und aus dieser Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.4) erhalten:



Auch dieser Fall ist eine Bestätigung dessen, was wir Ende August 1932 in der Gazz. chim. Ital. schrieben: „es ist sicher ausgeschlossen, daß das von Clar beschriebene Phenyl-benzanthron (durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf das gewöhnliche Benzanthron erhalten) 3-Bz-Phenylbenzanthron ist, wir nehmen vielmehr an, daß es 4-Phenylbenzanthron ist, weil wir zeigen konnten, daß diese Substanz bei der Oxydation mit einem Chromsäure-Gemisch eine Säure liefert, die nur aus 4-Phenylbenzanthron entstehen kann. . . .“ Wir wiesen auf die Analogie der zum Phenylbenzanthron von Clar führenden Reaktion mit derjenigen hin, die unsere 4-Alkylbenzanthrone liefert, und die es gestattet, die Reaktion der Alkyl-, Aralkyl- und Aryl-magnesiumhalogenide mit 1.9-Benzanthron-(10), die zum Eintritt des Alkyls, Aralkyls oder des Aryls in den Benzanthronring in Stellung 4 führt, als allgemeingültig anzunehmen⁴⁾. Auch Clar steht jetzt auf dem Standpunkt, daß die Konstitution der durch Grignardierung von Benzanthron erhaltenen Produkte als 4-Derivate jetzt sicher ist⁵⁾. In Anbetracht dieser Tatsachen, die unsere Priorität nicht nur der Anwendung der Grignard-

²⁾ B. 65, 846 [1932].

³⁾ Über die Einwirkung von Grignards Reagens auf Benzanthron. Ein Fall der 1.6-Addition: Proceed. Imp. Acad. Tokyo 9, Nr. 8, 394—397 [1933].

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. 62, 932 [1932].

⁵⁾ Clar, B. 68, 2067 [1935].

schen Reaktion auf Benzanthron, sondern was noch wichtiger ist, der richtigen Deutung dieser interessanten Reaktion klar beweisen, möchten wir noch die Arbeit von C. F. H. Allen und S. C. Overbaugh⁶⁾ erwähnen. Sie bestätigt nur, was aus unseren Untersuchungen hervorgeht, nämlich daß das nach Grignard durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Benzanthron erhaltene Produkt 4-Phenyl-benzanthron ist. Aber letztere Autoren erkennen uns in ungenügender Kenntnis unserer Arbeiten über diesen Gegenstand, obwohl sie unsere Untersuchungen bestätigen, nicht in eindeutiger Weise den Konstitutionsbeweis für die Grignardierungs-Produkte des Benzanthrons als 4-Derivate zu.

Die von ihnen anstatt mit Chromsäure-Gemisch mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ausgeführte oxydative Aufspaltung des 4-Phenyl-benzanthrons führte zur Isolierung von 4-Phenyl-anthrachinon-carbonsäure-(1), was eine weitere Bestätigung der Formel eines 4-Phenyl-benzanthrons bedeutet, die wir dem Ausgangsprodukt zuerst zugeschrieben hatten.

Die oxydative Aufspaltung des 4-Phenyl-benzanthrons verläuft aber so, wie wir es beim gewöhnlichen Benzanthron festgestellt haben⁷⁾; wenn Allen und Overbaugh unsere darauf bezüglichen Arbeiten gekannt hätten, würden sie nicht das Hauptprodukt der Oxydation übersehen haben, das sich neben der 4-Phenyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) (Ausbeute nur 8% als Na-Salz auf das Ausgangs-Phenyl-benzanthron bezogen) bildet, nämlich Diphenyl-dicarbonensäure-(3.4)-glyoxylsäure-(2), die sich in einer Ausbeute von etwa 47%, auf das oxydierte Benzanthron bezogen, bildet.

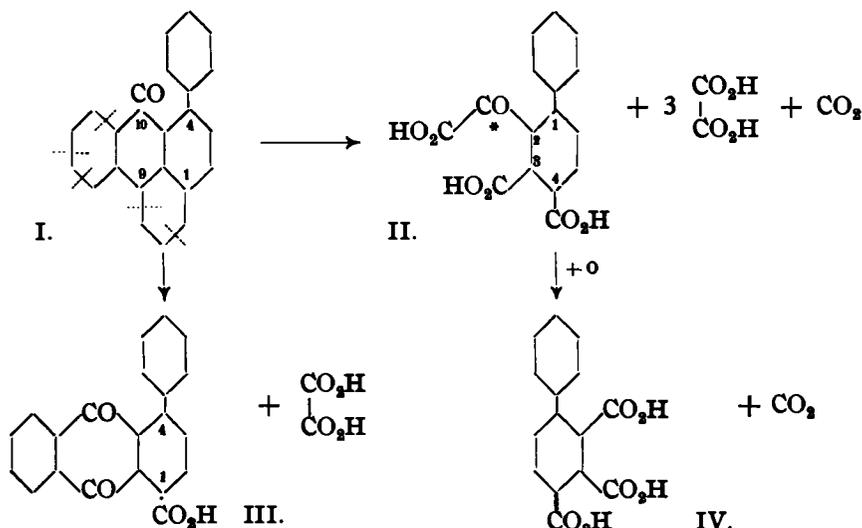
Während man den Verlauf der Reaktion des Benzanthrons und auch des *Bz*-1-Phenyl-benzanthrons mit dem Grignardschen Reagens, wobei unter Addition in 1.4-Stellung das Alkyl-, Aralkyl und das Aryl der Organomagnesium-Verbindung in 4-Stellung des Benzanthron-Ringes eintritt, als allgemeingültig betrachten kann, kennt man jedoch Ausnahmen von dieser Regel. Auf die erste haben wir beim Methyl-magnesiumjodid (l. c.) hingewiesen, wo wir aus Benzanthron neben dem normalen Produkt der Grignardierung, dem 4-Methyl-benzanthron, auch Methylen-dihydro-benzanthren und Methylen-benzanthren erhalten haben. Jetzt geht aus den Arbeiten von Allen und Overbaugh⁸⁾ hervor, daß *Bz*-1-Phenyl-benzanthron mit *tert.* Butyl-magnesiumchlorid ein Carbinol liefert, d. h., sich wahrscheinlich analog verhält, wie Benzanthron bei der Umsetzung mit Methyl-magnesiumjodid, wobei vielleicht über das Carbinol durch Wasser-Abspaltung die oben erwähnten Methylen-Derivate entstehen.

Ebenso wie wir zuerst den Mechanismus der Einwirkung des Grignardschen Reagens auf 1.9-Benzanthron-(10) aufgeklärt haben, so ist es uns jetzt nach zahlreichen unfruchtbaren Versuchen der früheren Forscher gelungen, die oxydative Aufspaltung des 4-Phenyl-1.9-benzanthrons-(10) in alkalischem und saurem Medium völlig aufzuklären. Die in alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung ausgeführte oxydative Aufspaltung des 4-Phenyl-benzanthrons verläuft nach folgendem Schema:

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 740 [1935].

⁷⁾ Gazz. chim. Ital. **63**, 685 [1933]. Aus dem gewöhnlichen Benzanthron erhält man mit alkalischer Permanganat-Lösung neben dem Hauptprodukt der Oxydation, der Diphenyl-dicarbonensäure-(2'.3)-glyoxylsäure-(2) immer geringe Mengen Anthrachinon-carbonsäure-(1) (etwa 3.5% bezogen auf das Ausgangs-Benzanthron).

⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1322 [1935].

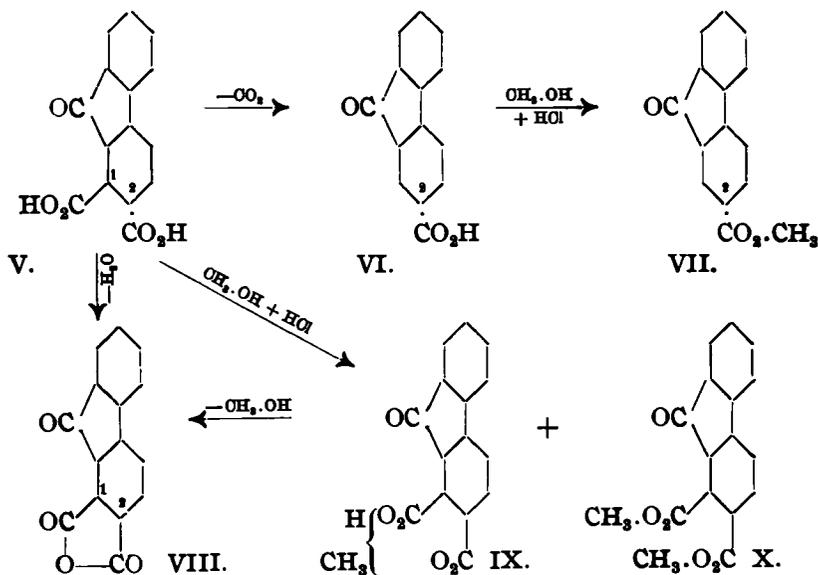


*) Die Stellung des Glyoxylsäure-Restes ist noch nicht sicher festgestellt.

Auf 100 Tle. von II bilden sich etwa 17 Tle. von III (ausgedrückt als Natriumsalz $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Na} + 3 \text{H}_2\text{O}$).

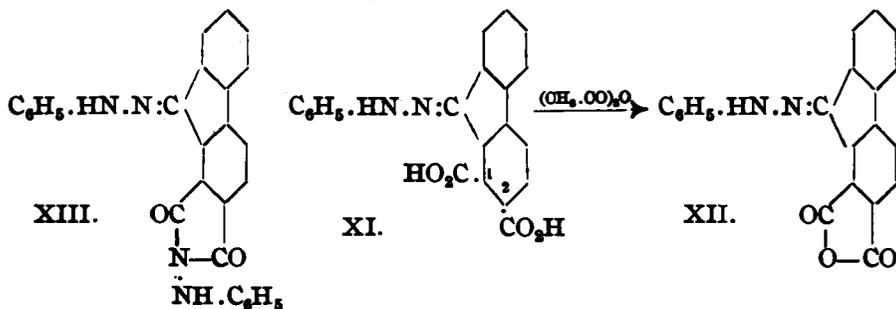
Diphenyl-dicarbonsäure-(3.4)-glyoxylsäure-(2) (II) geht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure in Diphenyl-tricarbonsäure-(2.3.4) (IV) über.

Sowohl Diphenyl-dicarbonsäure-(3.4)-glyoxylsäure-(2) als auch Diphenyl-tricarbonsäure-(2.3.4) liefern beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf $150\text{--}160^\circ$ Fluorenon-dicarbonsäure-(1.2) (V), die zu folgenden Umwandlungen geführt hat:



Es wurden dargestellt das Anhydrid VIII, der Monomethylester IX und Dimethylester X und durch teilweise Decarboxylierung Fluorenon-carbonsäure-(2) (VI), die in den entsprechenden Methylester VII übergeführt wurde.

Sehr interessant ist das Verhalten der Fluorenon-dicarbon säure-(1.2) (V) gegen Phenylhydrazin: Man erhält zwei Substanzen, das einfache Phenylhydrazon XI, das beim Umkrystallisieren aus Acetanhydrid anstatt des Pyridazinons das Anhydrid XII liefert, und das Phenylhydrazon des Anilino-imids (XIII). Während das Phenylhydrazon XI als Dicarbon säure in Alkalilaugen und Alkalicarbonaten sehr leicht löslich ist, ist das Phenylhydrazon des Anilino-imids (XIII) vollständig unlöslich in Alkalien.

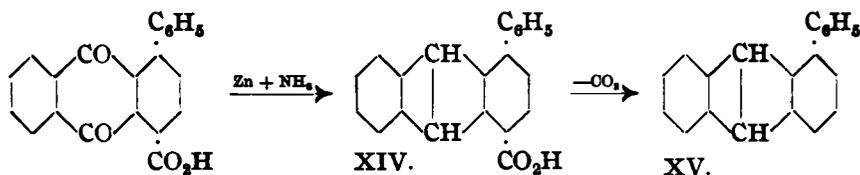


4-Phenyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) (III) wird bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in konz. und siedender alkalischer Lösung in Diphenyl-dicarbon säure-(3.4)-glyoxylsäure-(2) (II) umgewandelt, deren Identität durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150—160° festgestellt wurde, wobei Fluorenon-dicarbon säure-(1.2) (V) erhalten wurde.

Man darf daher annehmen, daß 4-Phenyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) das erste Produkt der oxydativen Aufspaltung des 4-Phenyl-1.9-benzanthrons-(10) ist, das durch weitere Oxydation in Diphenyl-dicarbon säure-(3.4)-glyoxylsäure-(2) übergeht.

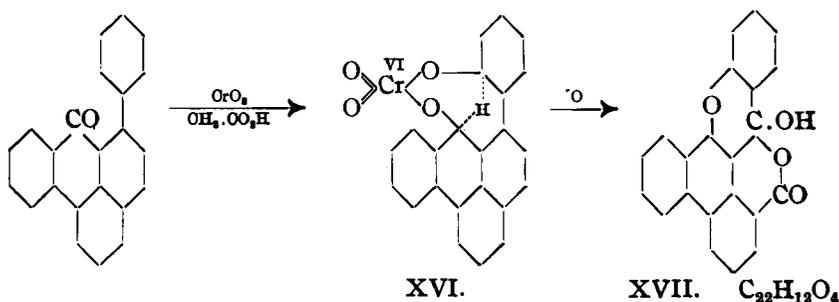
Daß die Diphenyl-dicarbon säure-(3.4)-glyoxylsäure-(2) ein nur in einem der beiden Benzolkerne substituiertes Diphenyl-Derivat ist, geht einwandfrei durch ihre Entstehung bei der Oxydation von 4-Phenyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) hervor.

Die Konstitution der 4-Phenyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) wird neben der Umwandlung durch Decarboxylierung in Phenyl-anthrachinon nach Allen und Overbaugh (l. c.) weiter bestätigt durch Reduktion mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung zu 4-Phenyl-anthracen-carbonsäure-(1) (XIV), die sich bei der Decarboxylierung in das bekannte 1-Phenyl-anthracen (XV) umwandelt.



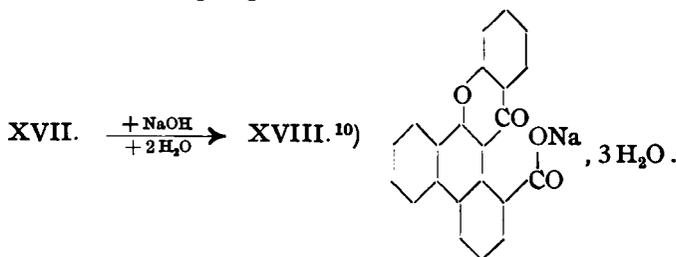
Die Einführung des Phenyls in das Benzanthron in 4-Stellung stabilisiert das Benzanthron-System im Anthrachinon-Ring, macht aber den *Bz*-Kern gegenüber der oxydativen Aufspaltung durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zugänglich. Unter diesen Bedingungen erfolgt immer Aufspaltung des *Bz*-Kerns im Gegensatz zum 1.9-Benzanthron-(10), bei dem, wie wir in den vorhergehenden Arbeiten⁹⁾ gezeigt haben, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung der *Bz*-Kern unverändert bleibt.

Die oxydative Aufspaltung des 4-Phenyl-1.9-benzanthrons-(10) mit Chromsäure-anhydrid in Eisessig erfolgt über einen Komplex des 4-Phenyl-benzanthrons mit CrO_3 (XVI):



Die saure Verbindung XVII enthält ein Kohlenstoffatom mehr, als wir zuerst geglaubt hatten, und ihr kommt deshalb anstatt der Bruttoformel $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_4$ die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4$ zu, die 1 Kohlenstoffatom weniger als 4-Phenyl-benzanthron besitzt. Beim Erhitzen von 4-Phenyl-benzanthron mit einer Lösung von Chromsäure-anhydrid in Eisessig scheidet sich zuerst eine Verbindung der wahrscheinlichen Formel XVI von leuchtend roter Farbe ab, die sich bei der Hydrolyse unter Rückbildung von 4-Phenyl-benzanthron und Bildung von Chromsäure spaltet.

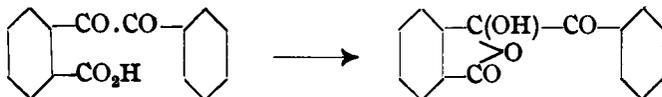
Die Säure $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4$ entsteht in der cyclischen Enol-Form (XVII) und ist in der Kälte indifferent gegen Carbonat-Lösungen und NaOH ; wenn man die wäßrige Lösung des durch Erhitzen mit einer Lösung von NaOH aus dem Enol erhaltenen Na-Salzes ansäuert, so ist die Bildung des Salzes von folgender Umwandlung begleitet:



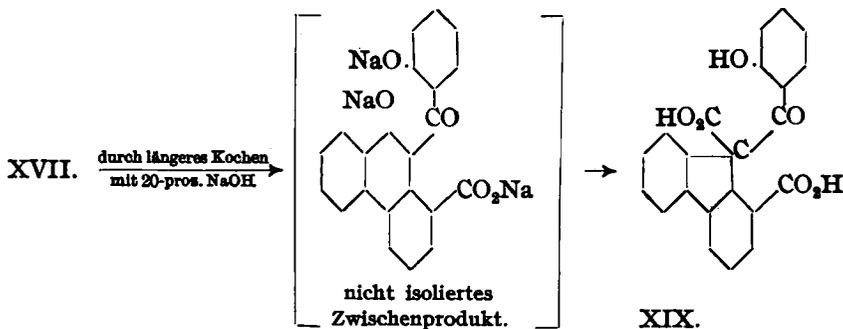
⁹⁾ Gazz. chim. Ital., 1. c.

¹⁰⁾ Allen u. Overbaugh (l. c.) behaupten, daß wir aus der Na-Bestimmung des Natriumsalzes der durch Oxydation des 4-Phenyl-benzanthrons mit Chromsäure in Eisessig erhaltenen Säure auf ein höheres Molekulargewicht der Verbindung (a larger molecule) geschlossen haben. Wenn dies wahr wäre, würden wir prophetisches Wissen gehabt

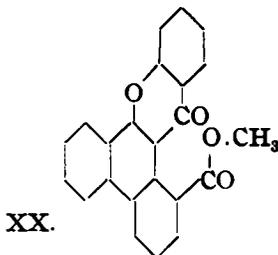
Dies Verhalten entspricht dem der Benzil-carbonsäure-(2), die, aus ihrem Natriumsalz in der Kälte in Freiheit gesetzt oder aus geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert, sich quantitativ in das desmotrope 3-Oxy-3-benzoyl-phthalid¹¹⁾ umwandelt.



Die desmotrope Keton-Form der Säure $C_{22}H_{12}O_4$ (XVII), die dem Natriumsalz (XVIII) entspricht, konnten wir nicht isolieren. Analog der Umwandlung der Benzil-carbonsäure-(2) durch konz. Ätzalkali-Lösungen in α -2-Dicarboxy-diphenyl-carbinol, $C_6H_5 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, haben wir aus der Säure $C_{22}H_{12}O_4$ unter Öffnung des Xanthon-Ringes am Sauerstoff-Atom eine andere Dicarbonsäure nach folgendem Schema erhalten:



Man erhält so 9-[2-Oxy-benzoyl]-fluoren-dicarbonsäure-(1.9). Die Säure $C_{22}H_{12}O_4$ wurde in den Methylester $C_{23}H_{14}O_4$ der wahrscheinlichen Formel XX übergeführt.



haben, weil damals allgemein dem Natriumsalz die Formel $C_{21}H_{11}O_4Na$ zugeschrieben wurde anstatt $C_{22}H_{11}O_4Na$, die von uns jetzt sicher bewiesen ist:

$C_{21}H_{11}O_4Na$. Ber. C 72.00, H 3.14, Na 6.57.

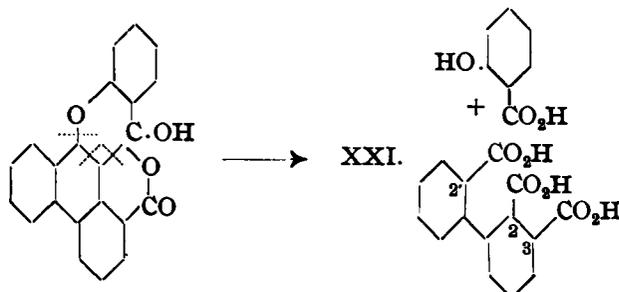
$C_{22}H_{11}O_4Na$. Ber. „ 72.90, „ 3.04, „ 6.35.

Gef. „ 71.92, „ 3.63, „ 6.25.

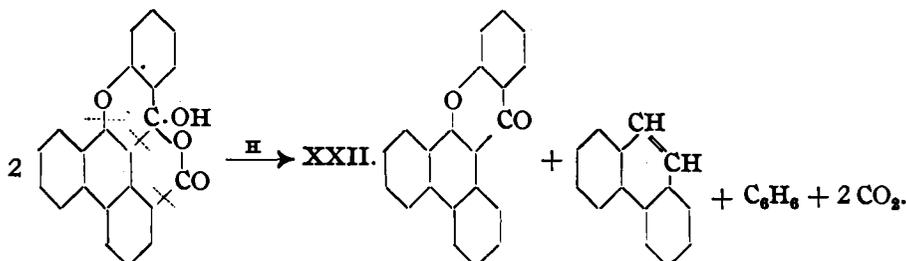
Die Daten entsprechen beiden Formeln. Die Verbrennung machte große Schwierigkeiten.

¹¹⁾ Hantzsch u. Schwiete, B. 49, 213 [1916]; Graebe, B. 23, 1345 [1890].

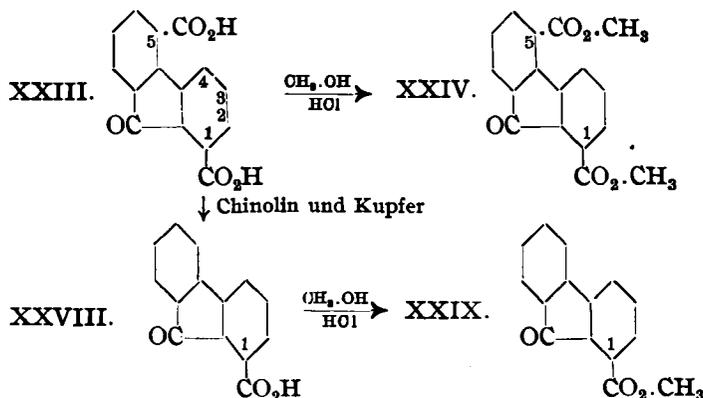
Die Konstitution der Säure $C_{22}H_{12}O_4$ (XVII) wurde durch oxydativen Abbau mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung erwiesen, wobei Salicylsäure und Diphenyl-tricarbonsäure-(2.3.2')¹²⁾ entstehen:



Bei der trocknen Destillation mit Zinkpulver erhält man Phenanthren, Benzol, geringe Mengen Diphenyl und Phenol sowie dasselbe Dibenzo-xanthon, das durch einfache Decarboxylierung der Säure $C_{22}H_{12}O_4$ entsteht:



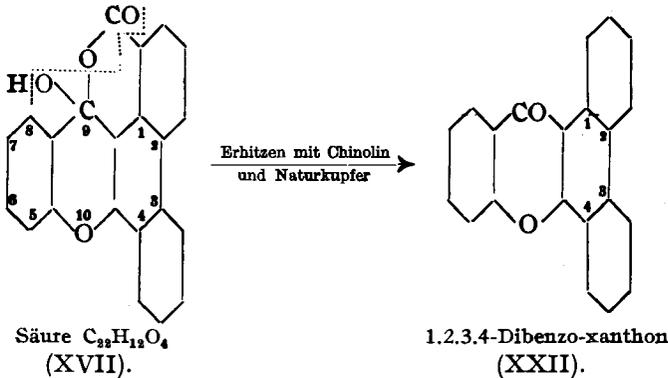
Diphenyl-tricarbonsäure-(2.3.2') wurde außerdem identifiziert durch Umwandlung mit konz. Schwefelsäure bei 150–160° in Fluorenondicarbonsäure-(1.5) (XXIII), die den Dimethylester XXIV ergab, und außerdem durch Decarboxylierung der Fluorenon-carbonsäure-(1) (XXVIII), die in den entsprechenden Methylester (XXIX) übergeführt wurde.



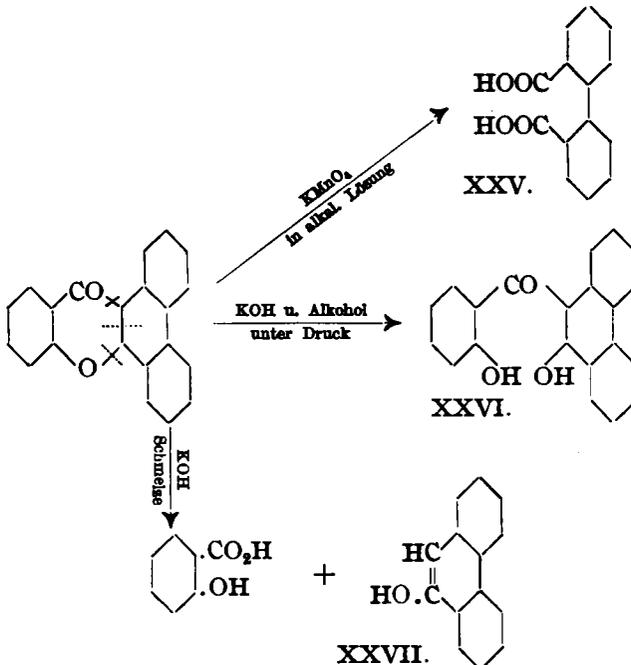
¹²⁾ Diphenyl-tricarbonsäure-(2.3.2') (XXI) schmilzt bei 195–196° unt. Zers. und ist identisch mit der durch Oxydation mit $KMnO_4 + H_2SO_4$ aus der durch oxydativen Abbau mit alkalischer Permanganat-Lösung aus gewöhnlichem Benzanthron erhaltenen. Wir haben jetzt beobachtet, daß die Säure bei weiterem Erhitzen wieder fest wird und dann bei 210–212° von neuem schmilzt.

Das bei der trocknen Destillation der Säure $C_{22}H_{12}O_4$ mit Zinkpulver entstandene Phenanthren wurde durch Überführung in Phenanthrenchinon charakterisiert, aus dem 9-Benzolazo-phenanthrol-(10) und das Phenazin mit den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkten erhalten wurden. Zum weiteren Vergleich mit dem chemisch reinen Phenanthren wurde sein Pikrat dargestellt, das in beiden Fällen als gelbe Nadeln, Schmp. 143° , erhalten wurde.

Die beste Methode zur Decarboxylierung der Säure $C_{22}H_{12}O_4$ besteht im Erhitzen mit Chinolin und Naturkupfer. Man erhält nach folgender Gleichung quantitativ 1.2.3.4-Dibenzo-xanthon (XXII):



Die Konstitution als 1.2.3.4-Dibenzo-xanthon ergibt sich aus den Reaktionsprodukten bei der trocknen Destillation mit Zinkpulver, unter denen sich hauptsächlich Phenanthren findet. Außerdem erhält man durch längere Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung Diphen-



säure (XXV) und beim Erhitzen mit Ätzalkalien in Gegenwart von Alkohol 9-Oxy-10-[2-oxy-benzoyl]-phenanthren (XXVI) und bei der Alkalischemelze Salicylsäure und 9-Oxy-phenanthren (XXVII).

Damit ist die Konstitution der beim oxydativen Abbau von 4-Phenyl-1.9-benzanthron-(10) mit Chromsäure-anhydrid in Eisessig erhaltenen Verbindung sicher erwiesen. Sie ist eine in cyclischer Enolform vorliegende Carbonsäure von der Bruttoformel $C_{22}H_{12}O_4$ (nicht $C_{21}H_{12}O_4$), mit zum Xanthon-Carbonyl *o*-ständiger Carboxylgruppe und leitet sich vom 1.2.3.4-Dibenzo-xanthon ab. Außerdem konnten wir genetische Beziehungen zwischen dem Benzanthron- und dem Phenanthren-System feststellen, nicht nur auf synthetischem Wege nach Turski und Pragerowa¹³⁾, sondern auch durch den Abbau.

Beschreibung der Versuche.

1) Einwirkung von Propyl-magnesiumjodid auf 1.9-Benzanthron-(10). — 4-Propyl-benzanthron und 4-Propyl-anthrachinon-carbonsäure-(1).

44 g Propyljodid in 100 ccm wasserfreiem Äther wurden mit 6 g Magnesium in 150 ccm Äther zur Reaktion gebracht. Die so bereitete Propyl-magnesiumjodid-Lösung wurde mit 20 g in 200 ccm Äther suspendiertem Benzanthron behandelt. Die Reaktion erfolgte unter schwacher Wärme-Entwicklung und Auflösung des Benzanthrons. Nach längerem Aufbewahren schied sich ein Öl ab, das bald fest wurde. Nach 10-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das Reaktionsprodukt mit Eis und 10-proz. verd. Schwefelsäure zersetzt und mit Äther extrahiert. Der nach dem Verdunsten des Äthers verbliebene Rückstand bestand aus einem schwer krystallisierenden Öl. Die Reinigung erfolgte durch Umlösen aus Alkohol, aus dem er sich in dünnen, gelben Nadeln vom Schmp. 83—84° abscheidet. Die Analysendaten, ihre physikalischen Eigenschaften und ihre Umwandlung in 4-Propyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) charakterisieren die Verbindung als 4-Propyl-1.9-benzanthron-(10).

4.073, 4.088 mg Sbst.: 13.275, 13.235 mg CO_2 , 2.230, 2.235 mg H_2O .
 $C_{20}H_{16}O$. Ber. C 88.2, H 5.9.
 Gef. „ 88.92, 88.52, „ 6.13, 6.12.

Die Oxydation des 4-Propyl-benzanthrons beim Kochen mit Chromsäure-anhydrid in Eisessig lieferte 4-Propyl-anthrachinon-carbonsäure-(1), die sich aus 50-proz. Essigsäure in dünnen, strohfarbenen Nadeln vom Schmp. 180—181° abschied.

4.279, 4.375 mg Sbst.: 11.545, 11.840 mg CO_2 , 1.855, 1.990 mg H_2O . — 0.3416 g Sbst. verbraucht. 11.6 ccm n_{10} -NaOH.
 $C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 73.5, H 4.7, COOH 15.30.
 Gef. „ 73.61, 73.83, „ 4.85, 5.09, „ 15.28.

4-Propyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) reagiert energisch sauer und zersetzt Alkalicarbonate lebhaft.

2) Einwirkung von Butyl-magnesiumjodid auf 1.9-Benzanthron-(10). 4-Butyl-1.9-benzanthron-(10). — 4-Butyl-anthrachinon-carbonsäure-(1).

Bei der Umsetzung von 20 g Benzanthron mit dem Grignardschen Reagens aus 8 g Magnesium und 61 g Butyljodid unter den eben an-

¹³⁾ Przemysł Chemiczny 13, 33 [1929]; C. 1929 I, 1692.

gegebenen Bedingungen erhält man etwa 12 g 4-Butyl-benzanthron in einer Ausbeute von etwa 60% auf die Ausgangssubstanz bezogen.

4.246, 4.272 mg Sbst.: 13.770, 13.820 mg CO₂, 2.405, 2.460 mg H₂O.

C₂₁H₁₈O. Ber. C 88.13, H 6.29.

Gef. „ 88.47, 88.26, „ 6.34, 6.44.

4-Butyl-benzanthron bildet nadelförmige, gelbe Krystalle, Schmp. 99°. 5 g 4-Butyl-benzanthron lieferten bei der Oxydation mit siedender Chromsäure-anhydrid-Lösung in Eisessig ein Produkt, das, aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert, feine gelblichweiße Nadeln ergab, die bei 175° schmolzen und 4-Butyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) darstellten, im Gegensatz zu der Angabe von Nakanishi, der bei dieser Oxydation Anthrachinon-carbonsäure-(1) erhalten zu haben glaubte.

4.141, 4.349 mg Sbst.: 11.310, 11.850 mg CO₂, 1.940, 2.005 mg H₂O. — 0.1628, 0.2494 g Sbst. verbraucht. 5.3, 8 ccm n/10-NaOH.

C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 74.02, H 5.19, COOH 14.61.

Gef. „ 74.51, 74.33, „ 5.24, 5.16, „ 14.64, 14.43.

4-Butyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) hat analoge Eigenschaften wie die anderen von uns beschriebenen 4-Alkyl-anthrachinon-carbonsäuren-(1) und liefert bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure unter Druck Anthrachinon-dicarbonensäure-(1.4), was in eindeutiger Weise ihre Konstitution beweist. 2 g des bei 175° schmelzenden Produktes wurden mit 50 ccm Salpetersäure (d 1.1) behandelt und 4—5 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 190° erhitzt. Das erhaltene Produkt wurde aus Eisessig umgelöst, aus dem es in kleinen Krystallen, die bei etwa 315° schmolzen, herauskam, wie in der Literatur für Anthrachinon-dicarbonensäure-(1.4) angegeben ist.

4.213, 4.471 mg Sbst.: 10.040, 10.640 mg CO₂, 1.085, 1.140 mg H₂O. — 0.1770 g Sbst. verbraucht. 12.1 ccm n/10-NaOH.

C₁₆H₈O₆. Ber. C 64.86, H 2.70, COOH 30.40.

Gef. „ 65.01, 64.92, „ 2.88, 2.85, „ 30.76.

Anthrachinon-dicarbonensäure-(1.4) gibt mit Alkalihydroxyden und Natriumhydrosulfit die charakteristische blutrote Färbung der Anthrachinon-Derivate unter Bildung des Natriumsalzes der Anthrahydrochinon-dicarbonensäure-(1.4), die beim Kochen mit Salzsäure das entsprechende Lacton in blauviolettten Flocken¹⁴⁾ liefert.

3) Oxydative Aufspaltung von 4-Phenyl-1.9-benzanthron-(10) mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung.

Das verwendete 4-Phenyl-benzanthron (I) wurde durch Umsetzung von Phenyl-magnesiumbromid nach Clar (l. c.) mit ganz reinem 1.9-Benzanthron-(10), ACNA (Schmp. 172—173°), erhalten. Bei 30 Darstellungen, von denen jede mit 28 g Benzanthron ausgeführt wurde, erhielten wir 560 g reines Phenyl-benzanthron und 80 g weniger reines Phenyl-benzanthron, die schließlich etwa 630 g reines 4-Phenyl-benzanthron vom Schmp. 186° ergaben, d. h. 75% des angewandten Benzanthrons. Aus dem nach der Reinigung des 4-Phenyl-benzanthrons zurückbleibenden Öl konnten wir nach

¹⁴⁾ Scholl u. Böttger, B. 53, 2136 [1920].

Zusatz von Chinon¹⁵⁾ noch geringe Mengen des Produktes erhalten. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol.

Die Oxydation des 4-Phenyl-benzanthrons mit alkalischer Permanganat-Lösung wurde zuerst — ohne Erfolg — nach C. Harries und O. Schauwecker¹⁶⁾ ausgeführt unter Verwendung von 10 g KMnO_4 in 10—20 ccm Wasser und 250—300 ccm Aceton auf 10 g des Produktes bei 20°.

Darauf wandten wir die von Allen und Overbaugh¹⁷⁾ beschriebene Methode an, wobei 100 g 4-Phenyl-benzanthron auf einmal oxydiert wurden: 100 g chemisch reines 4-Phenyl-benzanthron vom Schmp. 186° wurden in der Siedehitze in einem Kupferkessel mit 200 g Kaliumpermanganat, 100 g NaOH und etwa 17 l Wasser oxydiert. Das Phenyl-benzanthron wurde durch Auflösen in Essigsäure und Einschütten des Ganzen in Wasser für das Permanganat leichter angreifbar gemacht. Das erhaltene gelbe, fein verteilte und gut ausgewaschene Reaktionsprodukt wurde der Oxydation unterworfen. Nach etwa 24 Stdn. war alles entfärbt, doch war in der Masse noch viel unverändertes Phenyl-benzanthron vorhanden. Es wurde warm filtriert (der aus Mangandioxyd-hydrat und Phenyl-benzanthron bestehende Niederschlag wurde von neuem mit Permanganat, NaOH und Wasser in derselben Weise wie das Ausgangsprodukt zur Reaktion gebracht) und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingengt (etwa 2 l). Beim Erkalten schieden sich 5.3 g Natriumsalz der 4-Phenyl-anthrachinon-carbonsäure-(1), $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$, aus.

5.324 mg Sbst.: 0.891 mg Na_2SO_4 . — 0.1368 g, bei 130° getrocknet, verloren an Gewicht 0.0188 g.

$\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 5.69, H_2O 13.36. Gef. Na 5.42, H_2O 13.74.

Aus dem Salz wurde durch Salzsäure die 4-Phenyl-anthrachinon-carbonsäure-(1), $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (III), in Freiheit gesetzt, die nach dem Reinigen durch Umlösen aus 50-proz. Essigsäure kleine, hellgelbe Blättchen bildete, die bei 288—290° schmolzen.

3.996, 4.336 mg Sbst.: 11.215, 12.170 mg CO_2 , 1.450, 1.545 mg H_2O . — 0.2576 g Sbst. verbraucht. 8.4 ccm n_{10}^2 -NaOH.

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 76.82, H 3.65, COOH 13.71.
Gef. „ 76.56, 76.57, „ 4.06, 3.99, „ 14.67.

Die Mutterlaugen, aus denen sich das Natriumsalz durch Krystallisation ausgeschieden hatte, wurden nach starkem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers wurden 27 g einer Säure erhalten, die durch Lösen in Äther gereinigt wurde; nach Zusatz von Benzol wurde der Äther abdestilliert. Farblos, krystallin, Schmp. 256—257° (unt.

¹⁵⁾ Der Zusatz von Chinon nach Allen u. Overbaugh (l. c.) ist sehr wirksam, um die Ausbeute zu erhöhen und geringe Mengen von 4-Phenyl-benzanthron aus den Rückständen zu gewinnen. Das Chinon reagiert offenbar als Dehydrierungsmittel, indem es die Reduktionsprodukte, die sich bei der hydrierenden Wirkung des Grignard-schen Reagens auf Benzanthron und Phenyl-benzanthron bilden, in 4-Phenyl-benzanthron umwandelt.

¹⁶⁾ B. 34, 2987 [1901].

¹⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 57, 743 [1935]. Diese Methode weicht wenig und nur in der Konzentration der alkalischen Kaliumpermanganat-Lösung von der von uns in früheren Versuchen, besonders beim oxydativen Abbau des gewöhnlichen Benzanthrons angewandten ab.

Zers.). Es handelt sich vermutlich um die Diphenyl-dicarbon-säure-(3.4)-glyoxylsäure-(2) (II).

4.029, 4.078 mg Sbst.: 9.070, 9.205 mg CO₂, 1.260, 1.295 mg H₂O. — 0.2981, 0.3132 g Sbst.: verbraucht. 27.4, 29.8 ccm n/10-NaOH. — 0.1674, 0.7285 g Sbst. verbraucht. 11.2, 47.5 ccm n/10-KMnO₄.

C₁₈H₇(CO.CO₂H)(CO₂H)₂.

Ber. C 61.14, H 3.18, COOH 42.99, CO¹⁸) 8.91.
Gef. „ 61.41, 61.58, „ 3.50, 3.55, „ 41.36, 42.81, „ 9.36, 9.12.

Aus den wäßr. Rückständen der Äther-Extraktion schied sich ein farbloses, sehr gut krystallisierendes Produkt ab, das als Mononatriumsalz der Oxalsäure identifiziert wurde.

0.5633 g Sbst. verloren, bei 130° getrocknet, 0.0788 g.

4.829, 5.487 mg Sbst.: 2.605, 2.940 mg Na₂SO₄. — 0.2008 g Sbst. verbraucht. 15 ccm n/10-NaOH. — 0.3714 g Sbst. verbraucht. 55 ccm n/10-KMnO₄.

COOH.COONa+H₂O. Ber. H₂O 13.84, Na 17.69, COOH 34.61, CO 21.53.
Gef. „ 13.98, „ 17.49, 17.37, „ 33.61, „ 20.73.

Das nach erneuter Oxydation des Rückstandes der ersten Oxydation in derselben Weise wie vorher aufgearbeitete Filtrat gab noch 3.3 g Natriumsalz der 4-Phenyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) und 20 g Diphenyl-dicarbon-säure-(3.4)-glyoxylsäure-(2), so daß im ganzen aus 100 g 4-Phenyl-benzanthron erhalten wurden: 8.8 g Natriumsalz der 4-Phenyl-anthrachinon-carbonsäure-(1), 47 g Diphenyl-dicarbon-säure-(3.4)-glyoxylsäure-(2). Außerdem wurden aus der MnO₂-Paste 33 g unverändertes 4-Phenyl-benzanthron zurückgewonnen.

Diphenyl-dicarbon-säure-(3.4)-glyoxylsäure-(2), die unt. Zers. bei 256—257° schmilzt, entwickelte nach dem Lösen in Wasser, Zusatz von überschüssiger 35-proz. Schwefelsäure und Behandeln mit einer warmen Lösung von KMnO₄ bis zur dauernden Rotfärbung reichlich CO₂ und wandelte sich in Diphenyl-tricarbon-säure-(2.3.4) (IV) um, die durch Extraktion mit Äther aus der Reaktionsflüssigkeit gewonnen und durch wiederholtes Lösen in Äther, Zusatz von Benzol und Verjagen des Äthers durch Destillation gewonnen wurde. Kleine farblose Krystalle, die bei 210—212° ohne Zers. schmelzen.

Die Analysendaten entsprechen einer Verbindung, die 1 H₂O weniger enthält, weil die Tricarbon-säure große Neigung hat, Wasser zu verlieren und sich in ein Anhydrid umzuwandeln, dessen Bildung bei 120—130° vollendet ist.

Die ersten Analysen der im Vakuum getrockneten Substanz ergaben für die Formel der Tricarbon-säure zu hohe C-Werte.

4.641, 4.199, 3.991, 4.439 mg Sbst.: 11.160, 10.075, 9.635, 10.735 mg CO₂, 1.690, 1.505, 1.400, 1.555 mg H₂O. — 0.2142 g Sbst. verbraucht. 20.7 ccm n/10-NaOH.

C₁₈H₇(COOH)₃. Ber. C 62.93, H 3.49, COOH 47.20.
Gef. „ 65.60, 65.46, 65.86, 65.97, „ 4.07, 4.01, 3.93, 3.92, „ 43.48.

¹⁸⁾ Die CO-Gruppe wurde durch Titrieren mit n/10-KMnO₄ in verd. schwefelsaurer Lösung nach der Methode, die Boswell bei der Phthalonsäure angewandt hat (Journ. Amer. chem. Soc. 29, 230 [1903]; A. Cornillot, Ann. chim. Physique 10, 7, 284 [1926]), und die wir bei der vom Benzanthron abstammenden Ketonsäure benutzt haben, bestimmt.

Indessen erhielten wir genauere Resultate für das Anhydrid, bei Anwendung von vorher bei 120—130° getrocknetem Material.

4.472, 4.266 mg Sbst.: 10.980, 10.485 mg CO₂, 1.305, 1.275 mg H₂O. — 0.2345 g Sbst. verbraucht. 26 ccm n/10-NaOH.

C₁₂H₇(COOH)₃·H₂O. Ber. C 67.16, H 2.98, COOH 50.37.
Gef. „ 66.98, 67.05, „ 3.26, 3.34, „ 49.89.

Die Leichtigkeit, mit der sich diese Säure teilweise auch bei gewöhnlicher Temperatur in das Anhydrid umwandelt, erklärt ihr normales Verhalten beim Schmelzen bei 210—212° (ohne Zers.), im Gegensatz zu der Diphenyltricarbonsäure-(2.3.2'), die zuerst bei 195—196° schmilzt, wahrscheinlich unter Abspaltung von Wasser, dann wieder fest wird und von neuem bei 210—212° schmilzt.

Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure (*d* 1.84) bei 150—160° sowohl auf Diphenyl-dicarbonsäure-glyoxylsäure, wie auf Diphenyltricarbonsäure-(2.3.4) entsteht Fluorenon-dicarbonsäure-(1.2), C₁₅H₈O₅ (V). Das Erhitzen wird noch etwa 10 Minuten fortgesetzt, und die durch Ausfällen mit Wasser nach dem Erkalten erhaltene rohe Säure wird durch Umlösen aus Eisessig gereinigt, aus dem sie in citronengelben Nadeln ausfällt, die bei 330° schmelzen. Während aber bei der Diphenyl-dicarbonsäure-glyoxylsäure die Oxydation-Kondensation zur Bildung von CO₂, SO₂ und beträchtlicher Mengen verkohlter Produkte führt, findet bei der Behandlung der Diphenyltricarbonsäure-(2.3.4) mit Schwefelsäure weder CO₂-Entwicklung noch SO₂-Entwicklung statt, und es bilden sich keine verkohlten Produkte, man erhält eine viel reinere Fluorenon-dicarbonsäure-(1.2).

Fluorenon-dicarbonsäure-(1.2) ist ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, Äther, Alkohol, Essigsäure und Wasser, aus dem sie unter gewissen Bedingungen krystallisiert.

4.360, 4.024, 4.383, 4.361 mg Sbst.: 10.610, 9.800, 10.810, 10.725 mg CO₂, 1.250, 1.145, 1.330, 1.310 mg H₂O. — 0.1258 g Sbst. verbraucht. 9.4 ccm n/10-NaOH.

C₁₅H₈O₅. Ber. C 67.16, H 2.98, COOH 33.58.
Gef. „ 66.39, 66.44, 67.28, 67.02, „ 3.21, 3.18, 3.40, 3.36, „ 33.62.

Bei der Behandlung mit Methanol und Salzsäure in der Wärme entsteht der Dimethylester der Fluorenon-dicarbonsäure-(1.2) (X), der aus Benzol in gelben Nadeln, Schmp. 199°, krystallisiert, und der Monomethylester (IX), der gegen 230° (227°) unt. Zers. schmilzt, bei 235—240° wieder fest wird und von neuem bei 315—320° nach den Literatur-Angaben¹⁹⁾ schmilzt. Beim Umlösen der Fluorenon-dicarbonsäure-(1.2) aus Acetanhydrid entsteht das entsprechende Anhydrid C₁₅H₆O₄ (VIII), das in gelben Krystallen (von dunklerer Farbe als die Ausgangs-Säure) vom Schmp. 315—320° erscheint.

4.614, 4.436 mg Sbst.: 12.165, 11.670 mg CO₂, 1.175, 1.130 mg H₂O.

C₁₅H₆O₄. Ber. C 72.00, H 2.40.
Gef. „ 71.92, 71.77, „ 2.85, 2.85.

1.4 g Fluorenon-dicarbonsäure-(1.2) wurden mit 10 ccm Chinolin und Spuren von Kupfer behandelt; das Gemisch wurde 15 Min. auf dem Ölbad auf 150—160° erhitzt; die Temperatur wurde allmählich bis auf 200—210° erhöht, worauf lebhaft Gas-Entwicklung, aus CO₂ bestehend (mit Ba(OH)₂ nachgewiesen), erfolgte. Nach dem Erkalten und Eingießen

¹⁹⁾ Braun u. Manz, A. 496, 195 [1932]. Verliert wahrscheinlich beim Erhitzen Methanol unter Umwandlung in das Anhydrid, das scharf bei 315—320° schmilzt.

des Reaktions-Produktes in verd. Salzsäure (10-proz.) wurde ein reichlicher gelber Niederschlag erhalten, dessen Reinigung durch Aussalzen mit Na_2CO_3 , Wiederausfällen mit Salzsäure und Umlösen aus Eisessig erfolgte. Aus Eisessig schied sich das Produkt in feinen, gelben Nadeln aus, Schmp. 330° , es wurde als Fluorenon-carbonsäure-(2) $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3$ (VI) charakterisiert.

0.3271 g Stbst. verbraucht. 15 ccm $n/10$ -NaOH.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. COOH 20.08. Gef. COOH 20.63.

Die Literatur-Angaben über die physikalischen Konstanten der Fluorenon-carbonsäure-(2) stimmen nicht ganz überein. Bamberger und Hooker²⁰⁾ beschreiben sie als unschmelzbar bei 275° und sublimierbar; O. Kruber²¹⁾ gibt den Schmp. 332° , K. Dzięwoński und J. Schweiger²²⁾ geben 340° an.

Die Lösung der Fluorenon-carbonsäure-(2) in Methanol liefert beim Sättigen in der Siedehitze mit Salzsäure den Methylester $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (VII), der aus Methanol in feinen, gelben Nadeln, Schmp. 186° ²³⁾ krystallisiert.

4.510, 4.430 mg Stbst.: 12.490, 12.250 mg CO_2 , 1.750, 1.755 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 75.63, H 4.20.

Gef. „ 75.55, 75.44, „ 4.34, 4.43.

Wegen der Unstimmigkeit der Literatur-Angaben über die Fluorenon-carbonsäure-(2) haben wir die Fluorenon-carbonsäure-(1) dargestellt, ausgehend von der Fluorenon-dicarbonensäure-(1.5), die sich durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure bei 150 – 160° auf Diphenyl-tricarbonensäure-(2.3.2') bildet. Letztere entsteht durch oxydativen Abbau des gewöhnlichen Benzanthrone mit alkalischer KMnO_4 -Lösung und wurde auch durch dieselbe Behandlung des ersten Oxydationsproduktes des 4-Phenylbenzanthrone mit CrO_3 in Eisessig erhalten. Beim Decarboxylieren unter denselben Bedingungen wie bei der Fluorenon-dicarbonensäure-(1.2) mit Chinolin und Kupfer lieferte die Fluorenon-dicarbonensäure-(1.5), sowohl der einen wie der anderen oben angegebenen Herkunft, in fast quantitativer Ausbeute unter Elimination des Carboxyls in 5-Stellung Fluorenon-carbonsäure-(1) (XVIII), die aus Alkohol in orangeroten Nadeln, Schmp. 191 – 192° , nach den Angaben der Literatur²⁴⁾ krystallisiert. Der Methylester (XXIX), der aus der Säure mit Methanol und Salzsäure erhalten wurde, schmolz bei 89° ²⁵⁾.

Die alkohol. Lösung der Fluorenon-dicarbonensäure-(1.2) addiert einen geringen Überschuß der berechneten Menge Phenylhydrazin, und bei 1-stdg. Erhitzen unter Rückfluß krystallisiert eine Substanz in kleinen, dunkelroten Nadeln. Bei weiterem 3-stdg. Erhitzen wird die Menge des roten Produktes größer, außerdem scheidet sich ein hellgelbes Produkt aus. Nach dem Erkalten sammelt man das Gemisch der beiden leicht trennbaren Substanzen, denn die gelbe Substanz löst sich als Carbonsäure leicht in verd. Natriumcarbonat-Lösung, während die rote Verbindung vollständig unlöslich ist. Das rote Produkt ist in der Kälte auch in Ammoniak unlöslich, es löst sich nach längerem Kochen in Natronlauge und verhält sich wie das von Rob. Henriques²⁶⁾ dargestellte Anilino-phthalimid; in Analogie mit dieser Substanz

²⁰⁾ A. 229, 158 [1885].

²¹⁾ B. 65, 1382 [1932].

²²⁾ Bull. Internat. Acad. Polon. Sciences Lettres, Ser. A 1932, 293.

²³⁾ Fortner, Monatsh. Chem. 25, 451 [1904].

²⁴⁾ Fittig u. Gebhard, B. 10, 2142 [1877]; A. 193, 149 [1878].

²⁵⁾ Goldschmiedt u. Lipschitz, Monatsh. Chem. 25, 1175 [1904].

²⁶⁾ B. 21, 1617 [1888].

kann es als Phenylhydrazon des Anilino-imids der Fluorenon-dicarbonsäure-(1.2) (XIII) angesehen werden. Es krystallisiert aus Eisessig in feinen roten Nadeln, Schmp. 276° (unt. Zers.).

4.472, 4.365 mg Sbst.: 12.380, 12.105 mg CO₂, 1.810, 1.845 mg H₂O. — 4.039 mg Sbst.: 0.465 ccm N (21°, 733 mm); 4.534 mg Sbst.: 0.526 ccm N (21°, 732 mm).

C₂₇H₁₈O₂N₄. Ber. C 75.34, H 4.18, N 13.02.
Gef. „ 75.52, 75.66, „ 4.53, 4.73, „ 12.89, 12.97.

Das gelbe Produkt wird durch Zusatz von Natriumhydroxyd, Ausfällen mit Salzsäure und Umlösen aus Alkohol gereinigt. Es besteht aus kleinen Nadeln von hellgelber Farbe, die bei 305—307° schmelzen. Es ist das Phenylhydrazon der Fluorenon-dicarbonsäure-(1.2), C₂₁H₁₄O₄N₂ (XI). Auch diese Substanz neigt dazu, schon bei geringer Temperatur-Erhöhung Wasser abzugeben und sich in das entsprechende Anhydrid umzuwandeln.

Die Titration der lufttrocknen Substanz ergab: 0.0296 g Sbst. verbraucht. 1.65 ccm n₁₀-NaOH.

C₁₉H₁₂N₂(COOH)₂. Ber. COOH 25.13. Gef. COOH 25.08.

Die Verbrennung des bei höherer Temperatur im Vak. getrockneten Produktes lieferte Werte, die zwischen dem Anhydrid und der Säure liegen.

2.791 mg Sbst.: 7.410 mg CO₂, 1.085 mg H₂O. — 2.611 mg Sbst.: 0.190 ccm N (20°, 736 mm).

C₁₉H₁₂N₂(COOH)₂. Ber. C 70.39, H 3.91, N 7.82.
C₁₉H₁₂N₂(COOH)₂ - H₂O. Ber. C 74.11, H 3.52, N 8.23.
Gef. „ 72.43, „ 4.35, „ 8.21.

Die bei etwa 130° getrocknete Substanz ergab für Stickstoff vollkommen mit der Formel des Anhydrids übereinstimmende Werte. — Das Anhydrid C₂₁H₁₂O₃N₂ (XII) des Phenylhydrazons der Fluorenon-dicarbonsäure-(1.2) erhält man auch durch längeres Kochen der Säure in Eisessig mit Acetanhydrid als schwach gelbliches, krystallines Pulver vom Schmp. 315°.

0.181 g Sbst. verbraucht. 11 ccm n₁₀-NaOH.

C₁₉H₁₂N₂(COOH)₂ - H₂O. Ber. COOH 26.47. Gef. COOH 27.34.

Diphenyl-dicarbonsäure-(3.4)-glyoxyssäure-(2) wurde auch aus 4-Phenyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) durch oxydativen Abbau mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung erhalten:

7 g des Natriumsalzes der Säure, 7 g NaOH, 1000 ccm Wasser und 6 g KMnO₄ wurden 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat angesäuert und mit Äther extrahiert. Der ätherische Extrakt hinterließ einen Rückstand, der auf die übliche Weise durch Auflösen in Äther, Entfärben mit Kohle, Zusatz von Benzol und Verdampfen des Äthers gereinigt wurde. Man erhielt kleine farblose Krystalle der Diphenyl-dicarbonsäure-(3.4)-glyoxyssäure-(2) (II), die bei 256—257° unt. Zers. schmolzen. Zur weiteren Bestätigung wurde diese Säure durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure bei 150—160° in Fluorenon-dicarbonsäure-(1.2) übergeführt, die in feinen Nadeln von citronengelber Farbe aus Eisessig erhalten wurde, Schmp. 330°. Beim Erhitzen der ammoniakalischen Lösung der 4-Phenyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit Zink auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfärbung, Filtrieren in der Wärme, Ansäuern mit verd. Salzsäure und Reinigen des durch Umlösen aus Essigsäure entstandenen, intensiv gelben Niederschlages erhielten wir 4-Phenyl-anthracen-carbonsäure-(1), C₂₁H₁₄O₂ (XIV), in gelben, gut ausgebildeten

Nadeln, Schmp. 246—247°. Die Lösungen in Eisessig zeigten starke grüne Fluoreszenz.

4.503, 3.954 mg Sbst.: 13.950, 12.240 mg CO₂, 2.055, 1.745 mg H₂O. — 0.2304 g Sbst. verbraucht. 8.3 ccm *n*₁₀-NaOH.

C₂₁H₁₄O₂. Ber. C 84.56, H 4.69, COOH 15.10.
Gef. „ 84.51, 84.45, „ 5.10, 4.94, „ 16.21.

0.8 g der 4-Phenyl-anthracen-carbonsäure-(1) wurden 15 Min. mit 8 ccm Chinolin und Spuren von Kupferpulver auf 140—160° bis zum vollständigen Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung erhitzt. Nach dem Erkalten gab das mit verd. Salzsäure und mit Äther extrahierte Gemisch einen ätherischen Extrakt, der nach dem Auswaschen mit Na₂CO₃-Lösung und Trocknen beim Eindampfen einen Rückstand hinterließ, der, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, kleine farblose Nadeln ergab, die, wie in der Literatur angegeben bei 110—112°²⁷⁾ schmolzen. Es war 1-Phenyl-anthracen C₂₀H₁₄ (XV).

4.223, 4.562 mg Sbst.: 14.650, 15.872 mg CO₂, 2.246, 2.325 mg H₂O.

C₂₀H₁₄. Ber. C 94.48, H 5.51.
Gef. „ 94.61, 94.87, „ 5.94, 5.70.

4) Oxydative Aufspaltung von 4-Phenyl-1.9-benzanthron-(10) mit einer essigsäuren Lösung von Chromsäure-anhydrid.

Beim Kochen von 4-Phenyl-benzanthron mit einer essigsäuren Lösung von CrO₃ und mehr Schwefelsäure als nach unseren Angaben²⁸⁾ erhält man ein rotes in verd. Essigsäure unlösliches Produkt, eine Komplexverbindung von 4-Phenyl-benzanthron mit CrO₃ (Formel wahrscheinlich XVI), die ziemlich beständig ist, aber bei der Hydrolyse in 4-Phenyl-benzanthron und Chromsäure zerfällt. Die Verbindung schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern beginnt bei etwa 150° sich unter Schwärzung zu zersetzen.

0.3456 g Sbst.: 0.0686 g Cr₂O₃.

C₂₃H₁₄O·CrO₃. Ber. Cr 12.80. Gef. Cr 13.59.

Um die Oxydation des 4-Phenyl-benzanthrons in befriedigender Ausbeute zu erreichen, ist es vor allem nötig, wie wir schon in der zitierten Arbeit angegeben haben, die Schwefelsäure wegzulassen und nur die Hälfte des in unserer Mitteil. angegebenen Chromsäure-anhydrids zu verwenden. Auf diese Weise und wenn die Reaktion mit größter Schnelligkeit und Energie ausgeführt wird, erhält man befriedigende Ausbeuten. Aus 4 Reaktionen mit je 13 g Phenyl-benzanthron wurden 36 g rohes Oxydationsprodukt erhalten, die ohne nennenswerte Verluste durch Auflösen in 5-proz. siedender Na₂CO₃-Lösung und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt werden konnten. Die Reinigung kann auch durch Umlösen aus Eisessig erfolgen. So erhielten wir die Enol-Form der 1.2; 3.4-Dibenzo-xanthon-carbonsäure mit der zum Xanthon-Carbonyl o-ständigen Carboxylgruppe, C₂₂H₁₂O₄ (XVII), in farblosen Krystallen aus Eisessig, Schmp. 296—305° (unt. Zers.).

4.557, 4.077 mg Sbst.: 13.040, 11.630 mg CO₂, 1.613, 1.399 mg H₂O.

C₂₂H₁₂O₄. Ber. C 77.64, H 3.52.
Gef. „ 78.04, 77.80, „ 3.96, 3.83.

²⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 1087 (C. 1930 II, 565). Nach A. James Wilfred Cook bildet 1-Phenyl-anthracen aus Alkohol gelbe Prismen, Schmp. 110—112°, während 2-Phenyl-anthracen gelbe Blättchen bildet, Schmp. 207°. Das von uns erhaltene 1-Phenyl-anthracen ist farblos.

²⁸⁾ Gazz. chim. Ital. 62, 936 [1932].

Die Substanz verhält sich in der Kälte neutral, da sie in Alkalien unlöslich ist. In der Siedehitze löst sie sich in Alkalihydroxyden und Carbonaten, besonders in Natriumcarbonat unter Bildung des Salzes $C_{22}H_{11}O_4Na + 3 H_2O$ (XVIII). Sie gibt nicht die charakteristische Rotfärbung der Anthrachinon-Derivate mit Alkalilösungen und Hydrosulfit oder Zinkpulver.

Aus den essigsauren Mutterlaugen kann man durch Einengen, Ausfällen mit Wasser und folgende Extraktion des Niederschlages mit Natriumcarbonat kleine Mengen (aus 52 g Phenyl-benzanthron 1.8 g) 4-Phenyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) erhalten. 1.2; 3.4-Dibenzo-xanthon-*o*-carbonsäure liefert einen Methylester, der nach den Angaben von Allen und Overbaugh²⁹⁾ bei 217° schmilzt (XX). Gegen konz. Schwefelsäure zeigt sich die 1.2; 3.4-Dibenzo-xanthon-*o*-carbonsäure sehr beständig, da sie nicht einmal beim Sieden angegriffen wird. Sie verwandelt sich beim Kochen unter Rückfluß mit einem starken Überschuß an 20-proz. NaOH-Lösung in 9-[2-Oxy-benzoyl]-fluoren-dicarbonsäure-(1.9) $C_{22}H_{14}O_6$ (XIX), die beim Ausfällen der alkalischen Lösung mit Salzsäure und Behandeln des Niederschlages mit Äther, der nur die neu gebildete Säure löst, erhalten wird. Aus 7 g Ausgangsprodukt erhielten wir durch etwa 14-stdg. Kochen mit 350 g 20-proz. NaOH 6.3 g der Säure XIX.

3.722, 4.106 mg Sbst. : 9.595, 10.540 mg CO_2 , 1.510, 1.625 mg H_2O . — 0.4294 g Sbst. verbraucht. 23.3 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{22}H_{14}O_6$. Ber. C 70.58, H 3.74, COOH 24.06.
Gef. „ 70.33, 70.03, „ 4.54, 4.43, „ 24.41.

9-[2-Oxy-benzoyl]-fluoren-dicarbonsäure-(1.9) kristallisiert aus Äther in farblosen Krystallen, Schmp. 210-212° (unt. Zers.). Sie reagiert stark sauer und löst sich in der Kälte in Natriumcarbonat-Lösung unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure liefert sie ein Kondensationsprodukt von hellgelber Farbe, das wir bis jetzt noch nicht untersucht haben. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Ferrichlorid rot.

Die Säure $C_{22}H_{12}O_4$ (XVIII) wurde in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat verschiedener Konzentration oxydiert. Sowohl mit alkalischen Kaliumpermanganat-Lösungen der bei der oxydativen Spaltung des Benzanthrons und des 4-Phenyl-benzanthrons verwandten Konzentration, als auch mit viel konzentrierteren Kaliumpermanganat-Lösungen, erhielten wir auch beim Sieden immer dieselbe Säure, die Diphenyl-tricarbonsäure-(2.3.2') (XXI), die sich aus Benzanthron bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und bei weiterer Behandlung mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bildet. Die auf folgende Weise ausgeführte Oxydation lieferte das zweite Spaltprodukt, die Salicylsäure.

10 g der Säure $C_{22}H_{12}O_4$ wurden auf dem Wasserbade etwa $3\frac{1}{2}$ Stdn. unter gutem Rühren mit 25 g Kaliumpermanganat, 12.5 g NaOH und 2.250 l Wasser³⁰⁾ erhitzt. Nach Entfärbung des Permanganats wurde filtriert, und nach dem Einengen auf etwa $\frac{1}{2}$ l schied sich nach dem Erkalten 1.3 g des Natriumsalzes der unveränderten Säure $C_{22}H_{12}O_4$ aus. Die filtrierte und angesäuerte Flüssigkeit ergab noch 4.5 g der nicht oxydierten Säure $C_{22}H_{12}O_4$. Es wurde wieder filtriert und das Filtrat mit Äther extrahiert. Der nach

²⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 57, 744 [1935].

³⁰⁾ Auf dieselbe Weise haben wir die oxydative Aufspaltung des gewöhnlichen Benzanthrons ausgeführt (Gazz. chim. Ital. 63, 691 [1933]).

dem Trocknen eingedampfte ätherische Extrakt hinterließ etwa 4 g Rückstand, der im Dampfstrom destilliert wurde; es gingen beträchtliche Mengen Salicylsäure über, etwa 0.5 g, die an ihrem Schmp. 156—157° und an ihrer Farbreaktion mit Ferrichlorid erkannt wurden.

Die bei der Dampfdestillation zurückgebliebene saure Lösung hinterließ nach der Extraktion mit Äther einen Rückstand, der in der üblichen Weise durch Behandlung mit Äther, Benzol und Kohle gereinigt wurde. Wir erhielten etwa 3 g Diphenyl-tricarbonsäure-(2.3.2') in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen, die, aus Wasser wasserfrei erhalten, bei 195—196° unt. Zers. schmolzen.

Zur weiteren Bestätigung der Identität dieser Säure mit der aus Benzanthron herrührenden wurde sie durch konz. Schwefelsäure bei 150—160° zu dem Fluorenon-Derivat kondensiert. Beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes in der üblichen Weise erhielten wir dieselbe Fluorenon-dicarbonsäure-(1.5) (XXIII), die aus der aus Benzanthron entstandenen Diphenyl-tricarbonsäure hervorgeht, in bichromatfarbigen Krystallen, die bei 295—299° unt. Zers. schmolzen.

Diese Säure gab in methylalkoholischer Lösung beim Sättigen mit Salzsäuregas den Dimethylester $C_{17}H_{12}O_5$ (XXIV) in schwach gelben, seidigen Nadeln, Schmp. 120°.

4.162 mg Sbst.: 10.525 mg CO_2 , 1.620 mg H_2O .

$C_{17}H_{12}O_5$. Ber. C 68.92, H 4.05. Gef. C 68.99, H 4.36.

Wegen der großen Wichtigkeit der Identifizierung der Diphenyl-tricarbonsäure aus dem Oxydationsprodukt des 4-Phenyl-benzanthrons mit CrO_3 für die Struktur-Bestimmung dieser Substanz stellten wir aus dem Oxydationsprodukt des gewöhnlichen Benzanthrons mit alkalischer Permanganat-Lösung die Fluorenon-dicarbonsäure-(1.5) dar, die sich in allem als identisch mit der aus 4-Phenyl-benzanthron erhaltenen erwies und mit Methanol verestert einen Dimethylester vom Schmp. 120° lieferte, der sowohl nach dem Mischschmp. als auch nach der Analyse vollkommen identisch mit dem der Säure aus 4-Phenyl-benzanthron war.

4.036 mg Sbst.: 10.260 mg CO_2 , 1.510 mg H_2O .

$C_{17}H_{12}O_5$. Ber. C 68.92, H 4.05. Gef. C 69.35, H 4.19.

4 g 1.2;3.4-Dibenzo-xanthon-*o*-carbonsäure $C_{22}H_{12}O_4$ wurden mit 40 g Zinkpulver trocken destilliert. Das erhaltene, im Dampfstrom destillierte Produkt schied sich in 2 Substanzen, eine flüchtige, die aus Alkohol in farblosen Blättern, Schmp. 97—98°, kristallisierte und eine nicht mit Wasserdampf flüchtige, die nach Umlösen aus Benzol und dann aus Alkohol bei 207—209° schmolz. Das erstere bei 97—98° schmelzende Produkt ist ein Kohlenwasserstoff, der sich durch die Analyse und durch seine Umwandlung in Phenanthrenchinon als Phenanthren $C_{14}H_{10}$ erwies.

4.294, 4.354 mg Sbst.: 14.835, 15.040 mg CO_2 , 2.255, 2.310 mg H_2O .

$C_{14}H_{10}$. Ber. C 94.32, H 5.61.

Gef. „ 94.25, 94.24, „ 5.88, 5.94.

Das zweite, nicht flüchtige, bei 207—209° schmelzende Produkt war identisch mit dem Decarboxylierungs-Produkt der 1.2;3.4-Dibenzo-xanthon-*o*-carbonsäure, nämlich 1.2;3.4-Dibenzo-xanthon (XXII), wie durch die Analyse bestätigt wurde.

4.407, 4.122 mg Sbst.: 13.790, 12.875 mg CO_2 , 1.695, 1.565 mg H_2O .

$C_{21}H_{12}O_2$. Ber. C 85.1, H 4.0.

Gef. „ 85.36, 85.21, „ 4.30, 4.25.

Als weitere Reaktionsprodukte konnten wir Benzol und Spuren von Diphenyl und Phenol auffinden.

Die Decarboxylierung der Säure $C_{22}H_{12}O_4$ (XVII) wurde zuerst durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge gelöschtem Kalk auf 300—320° ausgeführt. Es wurde ein farbloses Sublimat erhalten, das aus Alkohol feine leichte farblose Nadeln vom Schmp. 209° ergab. Die Verbindung gab die Rotfärbung der Anthrachinon-Derivate nicht und reagierte neutral. Sie wurde als 1.2;3.4-Dibenzo-xanthon $C_{21}H_{12}O_2$ (XXII) charakterisiert.

4.206, 4.481, 4.349, 4.500 mg Sbst.: 13.175, 14.000, 13.580, 14.045 mg CO_2 , 1.575, 1.670, 1.660, 1.730 mg H_2O .

$C_{21}H_{12}O_2$. Ber. C 85.1, H 4.0.
Gef. „ 85.46, 85.24, 85.19, 85.15, „ 4.19, 4.17, 4.27, 4.30.

1.2;3.4-Dibenzo-xanthon ist löslich und umkristallisierbar in Alkohol, Benzol und Essigsäure. Es ist schwer löslich in Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser. Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine gelbe Lösung mit schwach grüner Fluorescenz, die beim Erhitzen die Farbe nicht verändert.

Die Decarboxylierung der Säure $C_{22}H_{12}O_4$ konnte mit fast quantitativer Ausbeute durch Erhitzen mit Chinolin und einer Spur Naturkupfer auf 160—180° bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung ausgeführt werden. Das Reaktions-Gemisch wurde mit einem Überschuß von verd. Salzsäure behandelt, der Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und aus Alkohol umgelöst. Aus 10 g Säure erhielten wir mit 80 g Chinolin und 0.1 g Kupfer 8.5 g reines 1.2;3.4-Dibenzo-xanthon (theoret. Ausbeute 8.7 g).

1.2;3.4-Dibenzo-xanthon ist sehr beständig gegen Oxydation, doch gelang es, es mit einer alkalischen Kaliumpermanganat-Lösung zu Diphenensäure (XXV) aufzuspalten: 4 g des vollständig reinen Produktes wurden mit 4 g NaOH in 700 ccm Wasser behandelt, zum Sieden erhitzt und dann in 3 Portionen, jedesmal 2 g festes Kaliumpermanganat zugesetzt. Das Erhitzen wurde 12 Tage lang fortgesetzt, jeden Tag durchschnittlich 10 Stdn., worauf die vollständige Entfärbung des Permanganats erzielt wurde. Das konzentrierte und mit Salzsäure angesäuerte Filtrat wurde mit Äther extrahiert. Der eingedampfte ätherische Extrakt hinterließ einen geringen Rückstand, der aus roher Diphenensäure bestand. Diese wurde durch wiederholtes Umlösen aus Wasser gereinigt und in farblosen, gut ausgebildeten Blättern erhalten, die, wie in der Literatur angegeben, bei 228° schmolzen.

4.201, 4.346 mg Sbst.: 10.740, 11.130 mg CO_2 , 1.775, 1.780 mg H_2O .

$C_{14}H_{10}O_4$. Ber. C 69.42, H 4.13,
Gef. „ 69.47, 69.87. „ 4.73, 4.58.

Aus der MnO_2 -Paste gewannen wir 3.5 g unverändertes 1.2;3.4-Dibenzo-xanthon wieder.

Die trockne Destillation des 1.2;3.4-Dibenzo-xanthons über Zinkpulver führte hauptsächlich zum Phenanthren. Es bildeten sich außerdem Benzol, geringe Mengen Phenol und Diphenyl. Das aus Alkohol umkristallisierte Phenanthren schmolz bei 96—97°.

4.740, 4.555 mg Sbst.: 16.320, 15.720 mg CO_2 , 2.495, 2.450 mg H_2O .

$C_{14}H_{10}$. Ber. C 94.32, H 5.61.
Gef. „ 93.93, 94.15. „ 5.89, 6.02.

Das aus 1.2;3.4-Dibenzo-xanthon erhaltene Phenanthren wurde durch Überführung in das Pikrat identifiziert und in der üblichen Weise mit CrO_3 in essigsaurer Lösung zu

Phenanthrenchinon oxydiert, das, aus Essigsäure umgelöst, bei 205—206° schmolz. Phenanthrenchinon lieferte mit *o*-Phenylendiamin das entsprechende Phenazin, das bei 222—223° schmolz. In der Literatur³¹⁾ finden sich für das Phenazin des Phenanthrenchinons die Schmp. 214° und 217°. Wir haben aber aus sehr reinem Phenanthrenchinon zum Vergleich das genau bei 222—223° schmelzende Phenazin erhalten.

Die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf 1.2;3.4-Dibenzo-xanthon im geschlossenen Rohr in Gegenwart von Alkohol führte zu 9-Oxy-10-[2-oxybenzoyl]-phenanthren, C₂₁H₁₄O₃ (XXVI): 2 g des Produktes, 4 g Alkohol und 4 g KOH wurden im Rohr 3—4 Stdn. auf 180° erhitzt. Der Inhalt des Rohres war fast vollständig löslich in Wasser, die filtrierte wäbr. Lösung ergab beim Ansäuern einen eigelben Niederschlag, der nach Auswaschen bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure aus Alkohol in dunkelgelben, gut ausgebildeten Nadeln vom Schmp. 152° krystallisierte.

4.583, 4.225 mg Sbst.: 13.510, 12.456 mg CO₂, 1.934, 1.756 mg H₂O.

C₂₁H₁₄O₃. Ber. C 80.25, H 4.45.

Gef. „ 80.40, 80.37, „ 4.72, 4.64.

Die in Alkohol gelöste Substanz färbt sich mit einer Lösung von Ferrichlorid flüchtig grün, sie löst sich in Ätzalkalien in der Kälte mit orangeroter Farbe, die bei einem Überschuß von Alkali in Gelb übergeht; sie löst sich nicht in Alkalicarbonaten, vielmehr wird die alkalische Lösung vollständig durch Kohlensäure ausgefällt.

Die Substanz wandelt sich in verd. alkalischer Lösung oder in mit Salzsäure angesäuertem Alkohol beim Kochen quantitativ in 1.2;3.4-Dibenzo-xanthon um, das man auf diese Weise sehr rein erhält; Schmp. 209°.

Die ersten Versuche, die Verbindung durch Umlösen aus Alkohol zu reinigen, lieferten die Ausgangssubstanz zurück, weil die Substanz noch Salzsäure enthielt, wodurch der Ringschluß zum Xanthon katalytisch beeinflusst wurde.

Die Verbindung gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelrote Färbung, die sich beim Aufbewahren nach und nach in Gelb umwandelt mit schwacher Fluoreszenz, was charakteristisch für 1.2;3.4-Dibenzo-xanthon ist.

Die Kalischmelze mit der 10-fachen Menge KOH bei 250—280° liefert neben geringen Mengen Phenol Salicylsäure und 9-Oxy-phenanthren.

4 g 1.2;3.4-Dibenzo-xanthon, 2 Stdn. bei 250—280° mit 40 g KOH geschmolzen, ergaben eine alkalische Lösung, aus der durch Ansäuern mit verd. Salzsäure 2.2 g 9-Oxy-phenanthren erhalten wurden. Fast farblose Nadeln aus Ligroin, Schmp. 153—154°³²⁾.

4.531, 4.115 mg Sbst.: 14.420, 13.110 mg CO₂, 2.211, 2.030 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O. Ber. C 86.59, H 5.15.

Gef. „ 86.80, 86.89, „ 5.45, 5.51.

9-Oxy-phenanthren wurde außerdem durch Überführung mit einer Lösung von Benzoldiazoniumchlorid in 9-Oxy-10-benzolazo-phenanthren identifiziert, das aus Alkohol in roten Blättchen vom Schmp. 165°

³¹⁾ Hinsberg, A. **237**, 340 [1887]; H. E. Fierz-David u. E. Ziegler, Helv. chim. Acta **11**, 776 [1928]; Satish Chandra De u. Tejendra Nath Ghosh, Journ. Indian chem. Soc. **7**, 357 [1930].

³²⁾ Japp u. Findlay, Journ. chem. Soc. London **71**, 1119 [1897]; Werner u. Frey, A. **321**, 299 [1902]; Erich Mosettig u. Alfred Burger, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 2981 [1933].

krystallisiert, ferner durch das Pikrat, rote Nadeln, Schmp. 190⁰³³). Die rote Flüssigkeit, aus der sich das 9-Oxy-phenanthren ausgeschieden hatte, lieferte bei der Extraktion mit Äther neben geringen Mengen von Phenol 1.1 g Salicylsäure (Schmp. 156—157⁰). Der ätherische Auszug gab bei der Behandlung mit Natriumcarbonat-Lösung an die alkalische Lösung alle darin enthaltene Salicylsäure ab, die in der üblichen Weise charakterisiert wurde. Der durch Verdunsten des Äthers erhaltene Rückstand enthielt geringe Mengen Phenol, das außer durch den Geruch durch Ferrichlorid und mit Bromwasser nachgewiesen wurde.

Durch diese und andere Aufspaltungen des 1.2;3.4-Dibenzo-xanths geht eindeutig seine Tendenz hervor, bei der Zersetzung Phenanthren-Derivate zu liefern (Phenanthren, Phenanthrenchinon, 9-Oxy-phenanthren), indem das Phenyl mit dem Carbonyl abgespalten wird unter Bildung von Salicylsäure oder Derivaten derselben (Phenol, Benzol, Diphenyl usw.).

Bologna, im Juli 1936.

404. Robert Klement: Der Carbonatgehalt der anorganischen Knochensubstanz und ihre Synthese.

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Frankfurt a.M.]

(Eingegangen am 13. August 1936.)

Nachdem durch mehrere Untersuchungen¹⁾ als Hauptbestandteil der anorganischen Knochensubstanz der Hydroxyl-apatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ erkannt worden ist, und nachdem ferner die Rolle des Fluors²⁾ in den Knochen und Zähnen aufgeklärt und die Zustandsform des Magnesiums³⁾ in der anorganischen Knochensubstanz festgestellt worden ist, blieb die Aufgabe, die Verbindungsform des Carbonats, das einen wesentlichen Bestandteil des Knochens ausmacht, zu untersuchen.

Es ist schon früher angenommen worden, daß das Carbonat, dessen Menge in der nach dem Verfahren von S. Gabriel⁴⁾ gewonnenen anorganischen Knochensubstanz durchschnittlich 5—6% CO_3 '' beträgt, zum größten Teil als Calciumcarbonat vorliegt, während ein kleiner Teil höchstwahrscheinlich an die in der Knochensubstanz nie fehlenden Alkalien Natrium und Kalium unter Bildung der Bicarbonate gebunden ist⁵⁾. Unter dieser Annahme errechnet sich aus den in der Zahlentafel 3 angegebenen Analysen der anorganischen Knochensubstanz ein Gehalt von 6—7% CaCO_3 .

Es erhebt sich nun die Frage, ob diese errechnete Calciumcarbonat-Menge einem Gleichgewicht zwischen dem Hydroxyl-apatit und dem Carbonat des Serums entspricht, oder ob andere Gründe vorhanden sind, die die an-

³³⁾ Japp u. Findlay, Journ. chem. Soc. London **71**, 1119 [1897]; Werner u. Frey, A. **321**, 299 [1902].

¹⁾ R. Klement, Ztschr. physiol. Chem. **184**, 132 [1929]; R. Klement u. G. Trömel, ebenda **213**, 263 [1932]; M. A. Bredig, ebenda **216**, 239 [1933].

²⁾ R. Klement, B. **68**, 2012 [1935].

³⁾ R. Klement, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **228**, 232 [1936].

⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. **18**, 281 [1894].

⁵⁾ H. Bassett, Journ. chem. Soc. London **111**, 638 [1917]; R. Klement, a. a. O.