

Anil-Säure. Sie gibt auch kein Semicarbazon. Beim Destillieren scheint sie sich nicht zu verändern. Bei 15 Min. langem Erwärmen mit Wasser erhält man die ursprüngliche *trans*-Säure zurück. Dasselbe doppelte Anhydrid konnte erhalten werden durch Lösen der Säure in heißem Acetanhydrid und Aufbewahren über Ätzkali im Hochvakuum.

100.6 mg Sbst.: 219.0 mg CO₂, 68.0 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₆. Ber. C 59.15, H 7.09. Gef. C 59.4, H 7.5.

Destillation von *trans-symm.* Homopinsäure über Bariumhydroxyd: Eine innige Mischung von 1 g Säure und 0.05 g kryst. Bariumhydroxyd wurden gelinde erwärmt, bis die Entwicklung von Wasserdampf aufhörte. Bei weiterem vorsichtigem Erhitzen destillierte ein Öl über, das zu einer krystallinischen Masse erstarrte und als ursprüngliche Säure identifiziert wurde. Es wurde kein Keton im Destillationskolben gefunden.

Dieckmanns Kondensation mit dem *symm.* Homopinsäure-ester: Bei 12—24-stdg. Kochen des Esters mit molekularem Natrium in Benzol fand keine Reaktion statt. Bei 20-stdg. Kochen in Xylol-Lösung wurde eine Spur eines Produkts erhalten, das mit Eisenchlorid eine bräunlich rote Färbung gab. Es bildet ein Kupfer-Derivat.

Gef. Cu 22.5%. Die erwartete Verb. (C₁₂H₁₇O₃)₂Cu erfordert 13.19% Cu.

137. Elisa Ghigi: Synthese des 1,2,3,4-Dibenzo-xanthons.

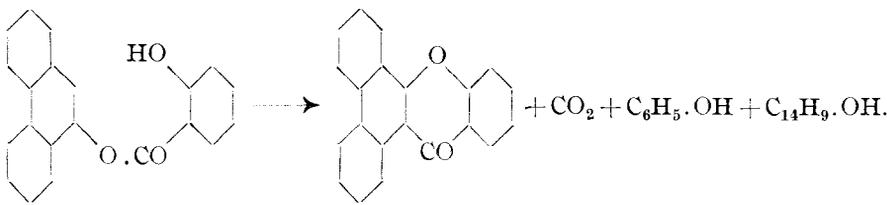
[Aus d. Institut für pharmazeut. Chemie der Kgl. Universität Bologna.]

(Eingegangen am 19. Februar 1937.)

In einer vorangehenden Arbeit¹⁾ wurde die Oxydation des 4-Phenylbenzanthrons mit Chromsäure-anhydrid in essigsaurer Lösung untersucht und gezeigt, daß man dabei 1,2,3,4-Dibenzo-xanthon-carbonsäure mit zum Xanthon-Carbonyl *o*-ständiger Carboxylgruppe erhält. Durch Erhitzen mit Chinolin und Kupfer auf 160—180° verliert die genannte Säure CO₂ und liefert in fast quantitativer Ausbeute ein neutrales Produkt, das auf Grund der dort beschriebenen Abbaureaktionen als 1,2,3,4-Dibenzo-xanthon erkannt wurde.

Um diese Konstitution durch die Synthese zu bestätigen, sollte eine der zur Darstellung des gewöhnlichen Xanthons üblichen Methoden²⁾ zur Anwendung gebracht werden.

Es gelang, 1,2,3,4-Dibenzo-xanthon nach dem in den Organic Syntheses³⁾ für das gewöhnliche Xanthon angegebenen Verfahren durch Ersatz des Salicylsäure-phenylesters durch Salicylsäure-phenanthryl-(9)-ester nach folgendem Schema zu erhalten:

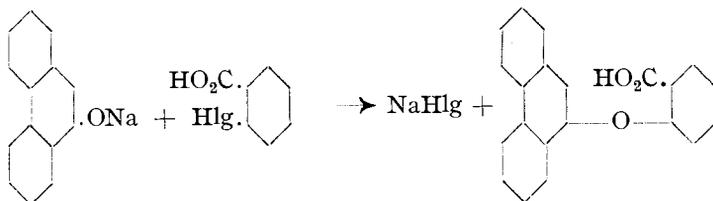


¹⁾ G. Charrier und E. Ghigi, B. **69**, 2211 [1936].

²⁾ Graebe, A. **25**, 279 [1889]. Perkin, B: **16**, 339 [1883]. Dhar, Journ. chem. Soc. London **117**, 1061 [1920]. Graebe, B. **21**, 501 [1888].

³⁾ Coll. Vol. I, S. 537.

Die anderen angewandten Methoden lieferten nur geringe Mengen 1,2,3,4-Dibenzo-xanthon. Bei der Einwirkung von *o*-Chlor- oder *o*-Brom-benzoesäure auf 9-Phenanthrol konnte ich die *o*-Phenanthryloxy-benzoesäure nicht gewinnen, die beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 1,2,3,4-Dibenzo-xanthon hätte liefern müssen; die Reaktion führte zu einem Gemisch verschiedener Substanzen, die noch nicht alle identifiziert werden konnten.



Das Salicylat des 9-Oxy-phenanthrens wurde durch Kondensation von Salicylsäure mit 9-Oxy-phenanthren mittels Phosphorsäure-anhydrids in wasserfreiem Chloroform⁴⁾ hergestellt. 9-Oxy-phenanthren erhielt ich aus Phenanthrenchinon über das 10.10-Dichlor-phenanthron-(9)⁵⁾ und darauf folgende Reduktion⁶⁾.

Beschreibung der Versuche.

Synthese des 1,2,3,4-Dibenzo-xanthon aus Salicylsäure und 9-Oxy-phenanthren.

5 g 9-Oxy-phenanthren und 3.5 g Salicylsäure wurden in 50 g Chloroform gelöst und mit 10 g P_2O_5 auf dem Wasserbade 2 Stdn. unter zeitweiligem Röhren und unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde dann entfernt, der Rückstand mit Natriumcarbonat behandelt und mit Äther extrahiert. Nach Entfernung des Äthers blieb Salicylsäure-phenanthryl-(9)-ester, der durch Umlösen aus Alkohol gereinigt wurde. Farblose, gut entwickelte Nadeln, Schmp. 142°.

5.229, 5.299 mg Sbst.: 15.365, 15.560 mg CO_2 , 2.110, 2.130 mg H_2O .

$C_{21}H_{14}O_3$. Ber. C 80.25, H 4.45.

Gef. „ 80.21, 80.15, „ 4.52, 4.50.

10 g Salicylsäure-phenanthryl-(9)-ester wurden in einem vorher auf 250—260° erhitzten Bade etwa 1 Stde. erhitzt. Nachdem ein bei 180° siedendes, phenolartig riechendes Öl übergegangen war, wurde auf freier Flamme erhitzt. Dabei mußte so schnell wie möglich gearbeitet werden. Bei 440—450° destillierte eine große Menge eines Öls über, das sofort große Neigung zum Krystallisieren zeigte. Es wurde mit 10-proz. NaOH behandelt, um es von Phenol und 9-Oxy-phenanthren zu befreien. Nach sorgfältigem Auswaschen wurde aus Alkohol umgelöst. Man erhält so farblose, seidige Nadeln, Schmp. 209°.

5.538, 4.862 mg Sbst.: 17.280, 15.155 mg CO_2 , 2.050, 1.740 mg H_2O .

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

Gef. „ 85.13, 85.05, „ 4.14, 4.01.

Auch der Misch-Schmelzpt., der keine Erniedrigung zeigt, sowie die Krystallform beweisen die vollkommene Identität des synthetischen 1,2,3,4-Di-

⁴⁾ M. Bakunin, Gazz. chim. Ital. **30**, 358 [1900].

⁵⁾ Schmidt und Lump, B. **41**, 4219 [1908].

⁶⁾ S. Goldschmidt, A. Vogt, M. H. Bredig, A. **445**, 125 [1925].

benzo-xanthonen mit demjenigen, das durch Decarboxylierung der durch Oxydation von 4-Phenyl-benzanthron erhaltenen Säure gewonnen worden war. 1 g synthetisches 1,2,3,4-Dibenzo-xanthon, 2 g Alkohol und 2 g KOH wurden im geschlossenen Rohr 3—4 Stdn. auf 180° erhitzt und wie früher beschrieben⁷⁾ aufgearbeitet. Man erhielt so das 9-Oxy-10-[2-oxy-benzoyl]-phenanthren in gelben Nadeln, Schmp. 152°.

4.712 mg Subst.: 13.880 mg CO₂, 7.920 mg H₂O.

C₂₁H₁₄O₃. Ber. C 80.25, H 4.45. Gef. C 80.34, H 4.55.

Destilliert man ein Gemisch von 5 g 9-Oxy-phenanthren, 3.5 g Salicylsäure und 10 g Essigsäure-anhydrid zur Trockne, so erhält man nur geringe Mengen 1,2,3,4-Dibenzo-xanthon neben größeren Mengen Phenol und Phenanthren. Zur Darstellung von 1,2,3,4-Dibenzo-xanthon ist dieses Verfahren unbrauchbar.

Einwirkung des Kaliumsalzes der *o*-Chlor- oder *o*-Brom-benzoesäure auf Natrium-phenanthrolat-(9).

4 g Phenanthrol wurden mit 7 ccm Natriummethylat (aus 100 ccm Methanol + 4.6 g Natrium) behandelt. Die Hauptmenge des Alkohols wurde abgedampft und der Rückstand mit 1.5 g *o*-chlor-benzoesaurem Kalium und Spuren von Kupfer behandelt. Das Ganze wurde im Ölbade zuerst auf 150° und dann etwa 10 Min. lang auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten zog man mit Wasser aus. Der größere Teil der Substanz (6.3 g) ging nicht in Lösung und erwies sich als Gemisch von Substanzen, die durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt, aber bis jetzt noch nicht sicher charakterisiert werden konnten. Die wäbr. alkalische Lösung lieferte beim Ansäuern einen Niederschlag, der zum größten Teil aus unverändertem 9-Oxy-phenanthren und einer kleinen Menge eines in Natriumcarbonat löslichen sauren Produktes bestand, das mit HCl wieder ausgefällt werden konnte und als Diphensäure (Schmp. 228°) identifiziert wurde; durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure entstand Fluorenon-carbonsäure-(4). Gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 227°.

138. M. Busch und Wilhelm Weber: Elektrolytische Hydrierung von Brombenzol.

[Aus d. Institut für angew. Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. März 1937.)

Während bei der katalytischen Hydrierung von Arylhalogeniden mit Nickel und anderen Metallen das Halogen durch Wasserstoff ersetzt wird, führt Palladium außerdem zur Verkettung von Benzolkernen, ein Vorgang, den man zur Hauptreaktion gestalten kann¹⁾. Wir haben weiterhin das Verhalten von Brombenzol gegen kathodisch entwickelten Wasserstoff geprüft, wobei wir — wie bei den oben genannten Arbeiten — als Elektrolyten alkalisch-alkoholische Lösung anwandten und als Kathodenmaterial sowohl Palladium als auch Kupfer, Blei und Quecksilber. Näher verfolgt wurde der Verlauf der Hydrierung bei Palladium und Blei, und es zeigte sich, daß bei hinlänglicher

⁷⁾ B. **69**, 2231 [1936].

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **146**, 1—55 [1936].