

d-Dihydro-usninsäure: Verseift man wie oben *l*-Dihydro-diacetyl-usninsäure mit konz. Schwefelsäure und krystallisiert das Produkt aus Methanol um, so erhält man hellgelbe Prismen vom Schmp. 150—151°.

0.0305 g Sbst. gelöst in Chloroform zu 1 ccm, α : 2.49° (1 dm, 29°). Mithin $[\alpha]_D^{29}$: +81.73°.

d-Diacetyl-tetrahydro-desoxy-usninsäure: 1 g *d*-Diacetyl-usninsäure wird in Eisessig gelöst und unter Zusatz von 0.3 g Palladium-Mohr in Wasserstoff-Atmosphäre so lange geschüttelt, bis 180 ccm (ber. für 3 Mol. 152 ccm) H₂ verbraucht werden. Die vom Palladium abgetrennte Eisessig-Lösung wird nach Verdünnen mit Wasser durch Soda bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert. Beim Stehenlassen im Eisschrank wird der anfangs harzige Niederschlag allmählich krystallinisch. Aus Methanol umgelöst, bildet das Produkt farblose, lange Prismen vom Schmp. 194°. Es ist in Chloroform und warmem Alkohol leicht löslich. In Sodalösung ist es auch leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotbraun.

0.0505 g Sbst. gelöst in Chloroform zu 1.5 ccm, α : +0.93° (1 dm, 30°). Mithin $[\alpha]_D^{30}$: +27.7°.

3.195 mg Sbst.: 8.425 mg CO₂, 1.910 mg H₂O.

C₂₂H₂₄O₈. Ber. C 63.46, H 5.76. Gef. C 63.91, H 5.94.

415. Elisa Ghigi: Über die Konstitution des Benzanthrone von Liebermann.

[Aus d. Institut für pharmazent. u. toxikolog. Chemie d. Kgl. Universität Bologna.]
(Eingegangen am 27. Oktober 1937.)

Im Jahre 1882 erhielt C. Liebermann¹⁾ bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf *ms*-Isoamyl-oxanthranol das erste Derivat des 1.9-Benzanthrone-(10); aber die Entdeckung des Benzanthrone schreibt man gerechterweise Oscar Bally²⁾ zu, der es im Frühjahr des Jahres 1904, während er unter der Leitung von R. Scholl arbeitete, darstellte. Roland Scholl selbst schrieb vor kurzem in einer seiner Arbeiten³⁾: „Benzanthrone ist also mit meiner geistigen Vaterschaft und durch Ballys Meisterhand entstanden“, da Bally bei der Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf das Meso-Reduktionsprodukt des Anthrachinone die einfachste Verbindung dieser Klasse erhielt, deren Konstitution er gemeinsam mit R. Scholl bald aufklärte. Wenn man die Geschichte des Benzanthrone, „eines der wissenschaftlich bemerkenswertesten und technisch wichtigsten Zwischenprodukte der Teerfarbenindustrie“⁴⁾ betrachtet, muß man berücksichtigen, daß ein Derivat des 1.9-Benzanthrone-(10), nämlich *Bz*-1.2-Dimethyl-1.9-benzanthrone-(10), schon 23 Jahre vor der Entdeckung von R. Scholl und O. Bally dargestellt wurde, und daß das Verdienst der wichtigen Entdeckung des ersten Benzanthrone-Derivates anstatt den obengenannten Autoren C. Liebermann zukäme, wenn dieser die genaue chemische Struktur hätte aufklären können. Aber C. Liebermann besaß keine genaue Vorstellung von der Konstitution des von ihm im Jahre 1882 bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf *ms*-Iso-

¹⁾ A. 212, 96 u. 120 [1882].

²⁾ B. 38, 194 [1905].

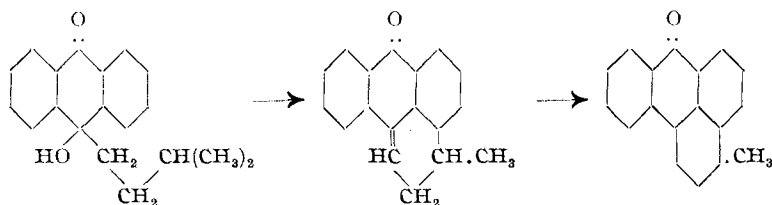
³⁾ Chem.-Ztg. 61, 27 [1937].

⁴⁾ R. Scholl, B. 69, 154 [1936].

amyl-oxanthranol erhaltenen Produkts (sicher fehlten ihm auch die Angaben über die Skraupsche Chinolinsynthese, die die Genialität R. Scholls bei der Aufklärung der geheimnisvollen Konstitution des 1.9-Benzanthrons-(10) unterstützten) und erst im Jahre 1908⁶⁾ nahm er nochmals eine Prüfung der von ihm im Jahre 1882 erhaltenen Substanz vor und erkannte sie als einen „älteren Abkömmling des Benzanthrone, ohne bisher für diese Annahme den endgültigen Beweis beibringen zu können“; er schloß dies nur „aus der äußerst großen Ähnlichkeit, welche die Verbindung aus Amyl-oxanthranol mit dem Benzanthron sowohl in ihren sehr charakteristischen äußeren Eigenschaften, wie in ihrem ganzen Verhalten zeigt.“

Es muß auch noch besonders erwähnt werden, daß Liebermann in seiner ersten Veröffentlichung im Jahre 1882 seiner Verbindung die richtige Summenformel $C_{19}H_{14}O$ zuschrieb, während er in seiner späteren Arbeit mit Roka (1908) die Bildung der Verbindung durch oxydative Eliminierung eines Kohlenstoffs erklärte; er zog den Schluß, daß sie entweder die Formel $C_{18}H_{14}O$ eines Dihydro-methyl-benzanthrons oder die Formel $C_{18}H_{22}O$ eines Methyl-benzanthrons besitze. Die Stellung des Methyls nahm er in *Bz* 1 an, wo in der Tat eine Methylgruppe sitzt.

Liebermanns Annahme, daß sein Benzanthronderivat entweder ein Methyl-dihydro-benzanthron oder ein *Bz*-1-Methyl-benzanthron sei, wurde von der chemischen Literatur übernommen; sowohl der Beilstein⁶⁾ wie der Houben⁷⁾ bringen für die Verbindung von Liebermann die Formel des *Bz*-1-Methyl-benzanthrons oder eines Dihydrids dieser Verbindung. Die Bildung aus Isoamyl-oxanthranol wird durch das folgende Schema erklärt:



Die von Liebermann bei Einwirkung von Schwefelsäure auf *ms*-Isoamyl-oxanthranol erhaltene Verbindung vom Schmp. 206⁰ wurde von E. Jüngermann⁸⁾ dargestellt, indem er konz. Schwefelsäure auf *ms*-Äthoxy-*ms*-isoamyl-anthron und auf 9.10-Diphenoxy-9.10-isoamyl-anthracen-dihydrid-(9.10) einwirken ließ. Bei diesen Kondensationen findet Abspaltung von Alkohol bzw. Phenol statt, während bei der Reaktion von Liebermann Wasser abgespalten wird. Jüngermann nahm für die bei 206⁰ schmelzende Verbindung die alte richtige Formel $C_{19}H_{14}O$ von Liebermann aus dem Jahre 1882 wieder auf. Bei Durchsicht der Literatur auf Eigenschaften und Schmelzpunkte der bekannten Methyl-benzanthrone fand ich im Franz. Pat. 631 995 und den unten⁹⁾ aufgezählten Patenten der I.-G. Farbenindustrie A.-G. die Beschreibung des *Bz*-1.2-Dimethyl-benzanthrons (erhalten aus dem Natrium-

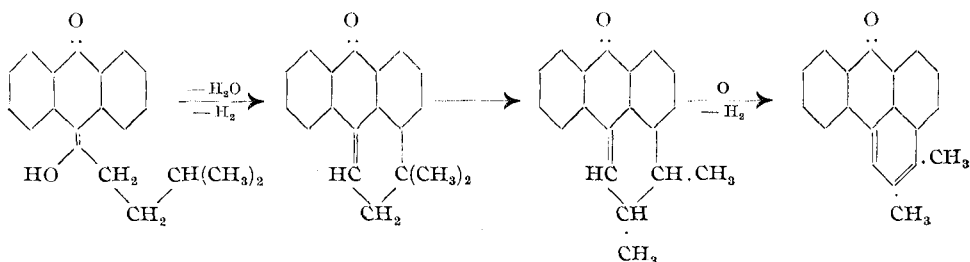
⁶⁾ C. Liebermann u. R. Roka, Über einen älteren Benzanthron-Abkömmling, B. 41, 1423 [1908]. ⁸⁾ 4. Aufl., Bd. VIII, S. 198 (Springer, Berlin 1925).

⁷⁾ Das Anthracen und die Anthrachinone, S. 564 (Thieme, Leipzig 1929).

⁹⁾ B. 38, 2868 [1905].

⁹⁾ Schweiz. Pat. von 128112 bis 128121.

derivat des Oxymethylen-methyl-äthyl-ketons und Anthron), dessen Schmp. 207⁰ nur um 1⁰ höher ist als der der Verbindung von Liebermann. Da die von mir mit dem sorgfältig gereinigten Benzanthron von Liebermann ausgeführten Analysen genau der ersten Summenformel C₁₉H₁₄O von Liebermann entsprachen, gelangte ich sofort zu der Überzeugung, daß dieses Derivat *Bz*-1.2-Dimethyl-benzanthron darstellt, das nach folgendem Schema entsteht:



Man kann annehmen, daß die Verschiebung eines Methyls von einem Kohlenstoff zum benachbarten stattfindet, analog beispielsweise der Bildung der 3.4.5- und 3.4.6-Trinitro-1.2-dimethyl-benzole aus 1.1-Dimethyl-cyclohexadien-(2.5)¹⁰⁾ bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure; ferner erhält man aus 3.5-Dichlor-4.5.6-tribrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(2) beim Erwärmen mit Salpetersäure 4.6-Dichlor-3.5-dibrom-1.2-dimethyl-benzol¹¹⁾, und nach Baeyer und Villiger¹²⁾ läßt sich mit 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3) eine ähnliche Umwandlung ausführen. Entsprechend obigem Schema nimmt man an, daß zuerst die Kondensation stattfindet und dann die Umlagerung unter der Einwirkung von Wärme, gefolgt von der Dehydrierung durch die anwesende konz. Schwefelsäure, da eine Wanderung des Methyls in der aliphatischen Kette des *ms*-Isoamyl-oxanthranols wenig wahrscheinlich ist und auch bis jetzt noch nicht beobachtet wurde.

Mit Hilfe der oxydativen Abbaumethode mit Permanganat in alkalischer Lösung, die im hiesigen Laboratorium zur Konstitutionsaufklärung von *Bz*-Derivaten des Benzanthrons angewandt wurde¹³⁾, konnte ich mit vollster Gewißheit zeigen, daß dem Benzanthron von Liebermann tatsächlich die Konstitution eines *Bz*-1.2-Dimethyl-benzanthrons zukommt.

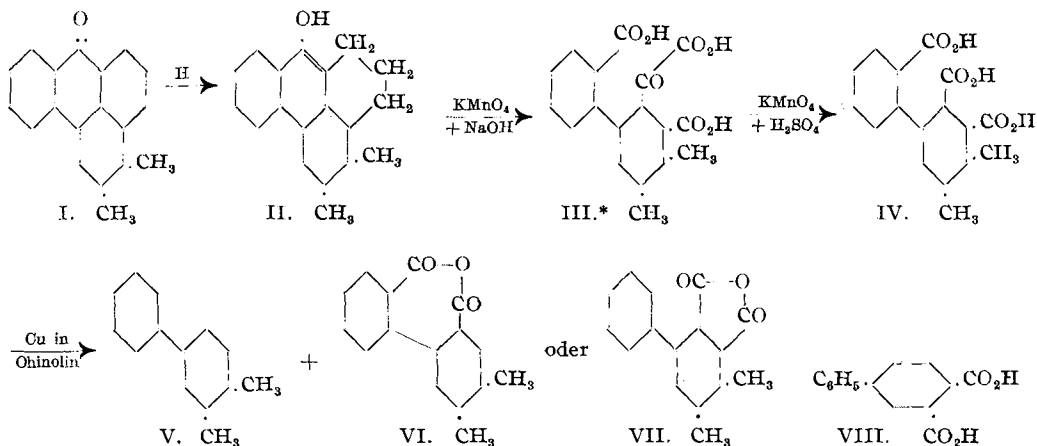
Nachdem die direkte alkalische Oxydation der Verbindung von Liebermann nur mangelhaften Erfolg gezeitigt hatte, erhielt ich gute Ergebnisse, indem ich die Verbindung vor der Oxydation in das entsprechende Trimethylen-oxypheanthren umwandelte, um so die Methylgruppen durch schnellere Umsetzung unverändert zu erhalten. Die Reaktion verläuft wie folgt:

¹⁰⁾ Crossley u. Renouf, Journ. chem. Soc. London **93**, 631 u. 642 [1908].

¹¹⁾ Crossley, Journ. chem. Soc. London **85**, 272 [1904].

¹²⁾ B. **32**, 2435 [1899].

¹³⁾ G. Charrier u. E. Ghigi, Gazz. chim. Ital. **63**, 685 [1933].



*) Die Stellung des Glyoxylsäure-Restes steht nicht mit Sicherheit fest.

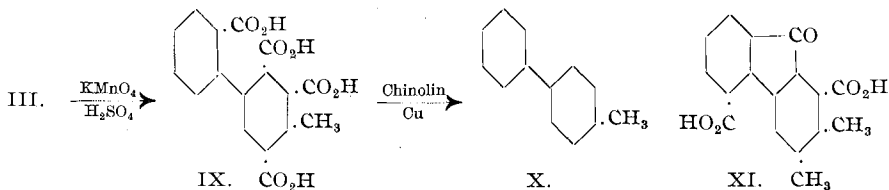
Die 3,4-Dimethyl-diphenyl-dicarbonensäure-(5,2')-glyoxylsäure-(6) (III) geht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung in 3,4-Dimethyl-diphenyl-tricarbonensäure-(5,6,2') (IV) über; diese liefert bei der Entcarboxylierung mit Kupfer in Chinolin 3,4-Dimethyl-diphenyl (V) und beträchtliche Mengen des Anhydrids einer Dimethyl-diphenyl-dicarbonensäure (VI oder VII), die sich der vollständigen Entcarboxylierung entzogen hatte. (Die Umwandlung dieses Anhydrids mit Schwefelsäure in ein Fluorenderivat, die seine Konstitution leicht hätte aufklären lassen, führt nicht zu dem gewünschten Ergebnis, da gleichzeitig Sulfonierung stattfindet.)

Da 3,4-Dimethyl-diphenyl bis dahin nicht bekannt war¹⁴⁾, wies ich es nach durch seine Oxydation zu Diphenyl-dicarbonensäure-(3,4)-(4-Phenyl-phthalsäure) (VIII) vom Schmp. 201—202°.

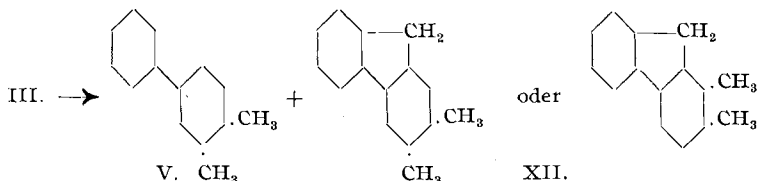
Diese ist identisch mit der von v. Auwers (l. c.) aus 1-Methyl-3-phenyl-benzol-carbonsäure-(6) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltenen Säure. Andererseits erhielt ich diese Säure durch eine Synthese, die jeden Zweifel an ihrer Konstitution ausschließt und über die ich später berichten werde. Die Bildung des 3,4-Dimethyl-diphenyls beweist zuverlässig die Konstitution des Benzanthrone von Liebermann, das daher als *Bz*-1,2-Dimethyl-1,9-benzanthron-(10) angesehen werden muß. Um die Struktur des ersten Abbauproduktes, nämlich der 3,4-Dimethyl-diphenyl-dicarbonensäure-(5,2')-glyoxylsäure-(6) zu bestätigen, habe ich sie mit überschüssigem Kaliumpermanganat behandelt und erhielt so 4-Methyl-diphenyl-tetracarbonensäure-(3,5,6,2'), die bei der Entcarboxylierung mit Chinolin und Kupfer in das bekannte 4-Methyl-diphenyl übergeht.

Dieses liefert mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat leicht *p*-Phenyl-benzoessäure.

¹⁴⁾ Aus einer liebenswürdigen Privatmitteilung von Hrn. Prof. K. v. Auwers, der 3,4-Dimethyl-diphenyl in einer seiner Arbeiten (B. 55, 2184 [1922]) erwähnte, konnte ich ersehen, daß diese Verbindung unbekannt ist und nur die entsprechende Dicarbonensäure beschrieben wurde.

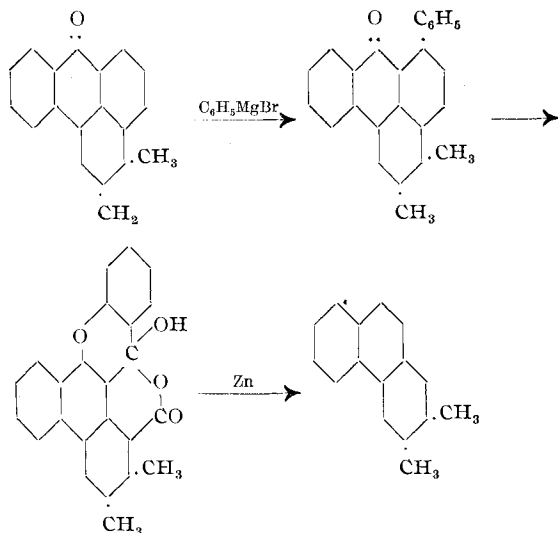


Die Säuren III und IV gaben bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure bei 150—160° 2.3-Dimethyl-fluorenon-dicarbonsäure-(1.5) (XI), der diese Konstitution in Analogie zu dem aus Benzanthron erhaltenen Produkt zugeschrieben wird. Die Ketosäure III lieferte bei trockner Destillation über Kalk kleine Mengen 3.4-Dimethyl-diphenyl, als solches charakterisiert durch seine Oxydation zu Diphenyl-dicarbonsäure-(3.4), und ein Dimethylfluoren.



Das Dimethylfluoren (XII) wandelt sich bei der Oxydation mit Natrium-dichromat und Schwefelsäure in ein Gemisch von Dimethylfluorenon und Methylfluorenon-monocarbonsäure um.

Verschiedene andere neue Fluorenoderivate konnten aus den in dieser Mitteilung beschriebenen Diphenylcarbonsäuren durch Kondensation mit konz. Schwefelsäure erhalten werden, und noch andere können aus diesen durch Entcarboxylierung und folgende Oxydation gewonnen werden. Dank dem in dieser Arbeit durchgeführten sicheren Konstitutionsbeweis für das Liebermannsche Benzanthron kann man die Strukturformel solcher Verbindungen leicht aufstellen; somit ist diese Arbeit auch ein Beitrag zur Kenntnis der Fluorenoderivate.



Außerdem kann man durch Phenylierung des Benzanthrons von Liebermann in 4-Stellung nach Grignard und folgenden oxydativen Abbau mit

CrO₃ in essigsaurer Lösung analog dem des 4-Phenyl-1.9-benzanthrons-(10)¹⁵⁾ nach dem vorstehenden Schema zum 2.3-Dimethyl-phenanthren gelangen und auch auf diesem Wege die von mir hier bewiesene Konstitution des Benzanthrons von Liebermann bestätigen.

Beschreibung der Versuche.

ms-Isoamyl-oxanthranol.

Man erhielt diese Verbindung in beträchtlicher Menge, wenn man mit folgenden Abänderungen der Liebermannschen Methode arbeitete: 24 g Anthrachinon, die sich in einem großen Kolben befanden, wurden mit Wasser und möglichst wenig 25-proz. Alkohol befeuchtet. Dann fügte man 36 g KOH, 40 g Zink-Pulver, 1 l Wasser und 10 g Isoamylbromid hinzu und erhitzte mehrere Std. am Rückflußkühler, während man nochmals 10 g Isoamylbromid zufügte. Man begann mit dem Zusatz von Isoamylbromid, sobald die Flüssigkeit zu kochen anfang, und fügte den Rest im Verlaufe einer Stunde zu; darauf fuhr man mit dem Erhitzen fort bis höchstens insgesamt 6 Std. Durch Destillation entfernte man den geringen Überschuß an Isoamylbromid, leitete einen Luftstrom bis zur Entfärbung hindurch und filtrierte das Gemisch aus *ms*-Isoamyl-oxanthranol und Anthrachinon ab; dann zog man den Niederschlag mit Äther aus, trocknete die ätherische Lösung und entfernte den Äther; man erhielt so einen öligen Rückstand, der sich nach dem Lösen in einem Teil Benzol und Zufügen von 6 Tln. Petroläther in wohlausgebildeten Krystallen vom Schmp. 125° ausschied. Ausb.: 384 g Anthrachinon lieferten 210 g reines *ms*-Isoamyl-oxanthranol. Aus den Äther-Benzol-Mutterlaugen erhielt man durch vollständige Entfernung des Lösungsmittels einen öligen Rückstand, der beträchtliche Mengen *ms*-Isoamyl-anthracen¹⁶⁾ enthielt. Dieses ließ sich in *ms*-Isoamyl-oxanthranol überführen durch Lösen in etwa 6 Vol.-Tln. Essigsäure und Zufügen einer konzentrierten wäbr. Lösung von 1 Tl. Chromsäure unter Kühlung, so daß die Lösung gelbbraun war. Nach 4—5 Std. trug man dieses Gemisch in viel Wasser ein und erhielt so einen schmutzigweißen uneinheitlichen Niederschlag, der filtrierte, mit Wasser gewaschen, getrocknet und wie oben gereinigt, weitere 56 g *ms*-Isoamyl-oxanthranol lieferte.

Kondensation des *ms*-Isoamyl-oxanthranols mit konz. Schwefelsäure.

Bz-1.2-Dimethyl-benzanthron (I): 1 Tl. *ms*-Isoamyl-oxanthranol und 3 Tle. konz. Schwefelsäure wurden rasch auf 140° erhitzt, dann auf 110—120° abgekühlt. Die Mischung beließ man so lange bei dieser Temperatur, bis ein kleiner Teil der roten Lösung mit einigen Tropfen Alkohol einen reichlichen Niederschlag von gelben Nadeln lieferte. Bei Mengen von 10 bis 20 g dauerte die Reaktion $\frac{1}{4}$ Stde.; es entwickelte sich dabei Schwefeldioxyd. Nach dem Abkühlen trug man das Ganze in Wasser ein; man erhielt einen grünlichen Niederschlag, der mit Wasser bis zur völligen Entfernung der Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert

¹⁵⁾ G. Charrier u. E. Ghigi, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. **24** [6] 65 [1936]; B. **69**, 2211 [1936]; La Chimica e l'Industria **XIX**, 182 [1937].

¹⁶⁾ C. Liebermann u. L. Landshoff, B. **14**, 458 [1881].

wurde; es schieden sich gelbe Nadeln vom Schmp. 206—207° aus. Ausb. etwa 60% des angewandten Isoamyl-oxanthranols.

4.115, 4.573 mg Sbst.:	13.360, 14.815 mg CO ₂ ,	2.015, 2.305 mg H ₂ O.
C ₁₈ H ₁₂ O (Methyl-benzanthron).	Ber. C 88.52,	H 4.92.
C ₁₀ H ₁₄ O (Dimethyl-benzanthron).	Ber. „ 88.37,	„ 5.42.
	Gef. „ 88.57, 88.38	„ 5.84, 5.64.

Reduktion des Bz-1.2-Dimethyl-benzanthrons.

2.3-Dimethyl-1.9-trimethylen-10-oxy-phenanthren (II): Zur Reduktion nach Clar¹⁷⁾ löste man 100 g 1.2-Dimethyl-benzanthron in 1000 ccm Essigsäure, fügte 200 g Zink-Granalien und dann während 3½ Stdn. 200 ccm konz. Salzsäure hinzu. Man erhitzte weitere 3½ Stdn., filtrierte und verdünnte mit viel Wasser. Der hellgelbe Niederschlag wurde durch Krystallisation aus Benzol gereinigt, aus dem er sich in dünnen Nadeln abschied. Schmp. 176°.

4.428, 4.182 mg Sbst.:	14.140, 13.340 mg CO ₂ ,	2.805, 2.605 mg H ₂ O.
C ₁₉ H ₁₈ O.	Ber. C 87.0, H 6.9.	Gef. C 87.12, 87.02, H 7.09, 6.97.

Oxydation des 2.3-Dimethyl-1.9-trimethylen-10-oxy-phenanthrens mit Kaliumpermanganat und Natronlauge.

3.4-Dimethyl-diphenyl-dicarbonssäure-(5.2')-glyoxyssäure-(6) (III): Das nach oben angegebener Methode erhaltene Dimethyl-trimethylen-oxyphenanthren wurde mit einer Lösung von 250 g Kaliumpermanganat und 125 g Natronlauge in 22.5 l Wasser behandelt. Das Gemisch wurde auf etwa 80° bis zur völligen Entfärbung (etwa 1Stde.) erhitzt, filtrierte, das Filtrat auf etwa 3 l eingedampft und angesäuert. Nachdem man die saure Flüssigkeit 2—3 Stdn. hatte stehenlassen, schied sich ein öliges Produkt aus (18 g); darauf begann die Abscheidung eines weißen krystallinen Produkts von Säurecharakter, das roh bei 255° schmolz. Die Krystallisation erfolgte ziemlich langsam und dauerte 2—3 Tage. Das Filtrat lieferte nach der Extraktion mit Äther noch 32 g Öl und 5 g fast reines Produkt. Das Öl ließ sich reinigen durch Lösen in Äther, Zufügen von Benzol und Entfernen des Äthers. Dieses Produkt konnte schließlich noch aus Wasser umkrystallisiert werden. Die reine Substanz begann sich bei 250° zu verändern und schmolz vollständig bei 260—262° (unter Zers.).

4.313, 4.232 mg Sbst.:	9.975, 9.790 mg CO ₂ ,	1.645, 1.600 mg H ₂ O.	— 0.2488 g Sbst.
verb. 14.75 ccm n/10-KMnO ₄ .	— 0.2116, 0.2956 g Sbst.	verb. 14.8, 20.5 ccm n/10-NaOH.	
C ₁₄ H ₁₁ (COCO ₂ H)(CO ₂ H) ₂ .	Ber. C 63.15,	H 4.1,	CO 8.18, COOH 39.47.
	Gef. „ 63.09, 63.11,	„ 4.27, 4.23,	„ 8.29, „ 31.47, 31.20.

Die Werte der acidimetrischen Titration waren sehr niedrig, wahrscheinlich infolge der starken Hydrolyse des Trinatriumsalzes der Säure in wäbriger Lösung oder wegen der Bildung einer Enolverbindung unter Ringschluß zwischen Carboxyl- und Ketogruppe.

Oxydation der 3.4-Dimethyl-diphenyl-dicarbonssäure-(5.2')-glyoxyssäure-(6) mit Kaliumpermanganat in saurem Medium.

3.4-Dimethyl-diphenyl-tricarbonssäure-(5.6.2') (IV): Da 3.4-Dimethyl-diphenyl-dicarbonssäure-(5.2')-glyoxyssäure-(6) in reinem Zustande sich in Wasser ziemlich wenig löst, war es zur Oxydation größerer

¹⁷⁾ B. 65, 1424 [1932].

Mengen erforderlich, sie in Alkali von 70—80° zu lösen, darauf mit verd. Schwefelsäure anzusäuern und dann das Permanganat bis zur bleibenden Rosafärbung sehr schnell zuzufügen. Unter diesen Bedingungen konnte die Substanz, die sich nur langsam krystallinisch abschied, zu Dimethyl-diphenyl-tricarbonensäure oxydiert werden. Diese ließ sich reinigen durch Lösen in Äther, Zufügen von Benzol und Entfernen des Äthers. Feine weiße Krystalle vom Schmp. 239—240°.

0.2340 g Sbst. verbr. 22.3 ccm n_{10} -NaOH. — 0.1738 g Sbst. verloren, bei 110° getrocknet, 0.0102 g.

$C_{17}H_{14}O_6$. Ber. COOH 42.99, H_2O 5.73. Gef. COOH 42.88, H_2O 5.86.

Die Substanz verlor also sehr leicht Wasser sowohl beim Erwärmen wie auch beim Trocknen im Vak. und beim Aufbewahren; deshalb wurde sie zur Analyse bei 110° völlig getrocknet.

4.997, 4.691 mg Sbst.: 12.595, 11.830 mg CO_2 , 1.810, 1.740 mg H_2O . — 0.1636 g Sbst. verbr. 16.7 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{17}H_{14}O_6 - H_2O$. Ber. C 68.91, H 4.05, COOH 45.60.
Gef. „ 68.91, 68.95, „ 4.06, 4.15, „ 45.99.

Entcarboxylierung der 3.4-Dimethyl-diphenyl-tricarbon- säure-(5.6.2').

2 g 3.4-Dimethyl-diphenyl-tricarbonensäure-(5.6.2') wurden mit 20 ccm Chinolin und 0.2 g Kupfer versetzt und so längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt bis zur völligen Abspaltung des Kohlendioxyds. Das Produkt wurde in mit Salzsäure angesäuertes Wasser eingetragen und dann mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat lieferte beim Extrahieren mit Äther ein Öl vom Sdp. 281—283°.

4.753, 4.662 mg Sbst.: 16.050, 15.740 mg CO_2 , 3.310, 3.170 mg H_2O .

$C_{14}H_{14}$. Ber. C 92.30, H 7.69. Gef. C 92.12, 92.11, H 7.80, 7.61.

Der Siedepunkt stimmte völlig mit dem des synthetischen 3.4-Dimethyl-diphenyls (V) überein; wie dieses lieferte die Verbindung bei der Oxydation mit 2-proz. Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat eine saure Substanz, die nach der Krystallisation aus Wasser bei 201—202° schmolz; der Schmelzpunkt änderte sich nach dem Mischen mit synthetisch erhaltener Diphenyl-dicarbonensäure-(3.4) (VIII) nicht.

4.994 mg Sbst.: 12.685 mg CO_2 , 1.900 mg H_2O . — 0.1413 g Sbst. verbr. 11.7 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{14}H_{10}O_4$. Ber. C 69.4, H 4.2, COOH 37.19. Gef. C 69.25, H 4.25, COOH 37.26.

Die so erhaltene Diphenyl-dicarbonensäure-(3.4) gab beim Erhitzen mit der 10-fachen Gewichtsmenge Acetanhydrid das entspr. Anhydrid, das man durch Krystallisation aus Benzol in feinen Nadeln erhielt. Das Anhydrid schmolz bei 136°, wie auch K. v. Auwers (l. c.) beobachtete, wenn man es langsam erhitzte; bei raschem Erhitzen schmolz es bei 140—141°. Gleiches Verhalten zeigte das aus synthet. Diphenyl-dicarbonensäure-(3.4) erhaltene Anhydrid, und auch der Mischschmelzpunkt zeigte keine Änderung.

5.153, 4.420 mg Sbst.: 14.145, 12.075 mg CO_2 , 1.610, 1.440 mg H_2O .

$C_{14}H_8O_3$. Ber. C 75.00, H 3.57. Gef. C 74.86, 74.69, H 3.50, 4.65.

Wenn man nach dem oben beschriebenen Entfernen des 3.4-Dimethyl-diphenyls die Wasserdampfdestillation fortsetzte und mit überhitztem Wasserdampf von 230° destillierte, erhielt man ein Destillat, das nach dem Extra-

hieren mit Äther aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 190—191⁰ krystallisierte. Es löste sich vollkommen in siedender Natronlauge und entsprach auf Grund der Analysenzahlen dem Anhydrid einer Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure, für die die Formeln VI oder VII möglich sind.

4.841, 5.010 mg Sbst.: 13.540, 13.945 mg CO₂, 2.100, 2.290 mg H₂O. — 0.1339 g Sbst. verbr. 10.6 ccm *n*₁₀-NaOH.

C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76.19, H 4.76, COOH 35.71.
Gef. „ 76.28, 75.94, „ 4.74, 5.11, „ 35.62.

Die Verbindung lieferte beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 150—160⁰ eine sulfonierte Fluorenoncarbonsäure, die aus Wasser krystallisierte und ein in Wasser wenig lösliches tiefgelbes Bariumsalz gab.

Oxydation der 2.3-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(5.2')-glyoxylsäure-(6).

4-Methyl-diphenyl-tetracarbonsäure-(3.5.6.2') (IX): Die Säure wurde in saurem Medium mit überschüss. Permanganat mehrere Stdn. zum Sieden erhitzt bis zu bleibender Rosafärbung. Dann filtrierte man und zog mit Äther aus. Der Äther-Rest wurde erst aus Wasser, dann aus einer Mischung von Äther und Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltene Verbindung war sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol, leicht löslich in Essigsäure und Alkohol. Sie schmolz bei 335⁰ und begann sich bei etwa 300⁰ zu schwärzen.

5.042, 5.018 mg Sbst.: 11.645, 11.575 mg CO₂, 1.530, 1.450 mg H₂O. — 0.2347 g Sbst. verbr. 28.1 ccm *n*₁₀-NaOH.

C₁₇H₁₂O₈ — H₂O. Ber. C 62.57, H 3.06, COOH 55.21.
Gef. „ 63.04, 62.93, „ 3.40, 3.23, „ 53.87.

Auch die 4-Methyl-diphenyl-tetracarbonsäure-(3.5.6.2') verliert wie die 3.4-Dimethyl-diphenyl-tricarbonsäure-(5.6.2') leicht ein Mol. Wasser. Deshalb mußte die Analyse mit dem Monoanhydrid ausgeführt werden.

4-Methyl-diphenyl-tetracarbonsäure-(3.5.6.2') lieferte bei der Entcarboxylierung in Chinolin ein Produkt, das nach der Reinigung durch Wasserdampfdestillation, Extraktion mit Äther und Krystallisation aus Alkohol weiße Blättchen von Diphenylgeruch bildete; diese schmolzen bei 47—48⁰ und entsprechen also dem bereits bekannten¹⁸⁾ 4-Methyl-diphenyl (X).

5.549 mg Sbst.: 18.825 mg CO₂, 3.490 mg H₂O.

C₁₃H₁₂. Ber. C 92.91, H 7.15. Gef. C 92.52, H 7.03.

Das so erhaltene 4-Methyl-diphenyl lieferte bei der Oxydation mit 2-proz. Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat 4-Phenyl-benzoesäure, die aus verd. Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 222⁰ krystallisierte¹⁹⁾.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf 2.3-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(5.2')-glyoxylsäure-(6).

2.3-Dimethyl-fluorenon-dicarbonsäure-(1.5) (XI): 4.5 g der Säure wurden mit 45 g konz. Schwefelsäure $\frac{1}{4}$ Stde. auf 150—160⁰ erhitzt. Das

¹⁸⁾ Gattermann, A. **347**, 381 [1906].

¹⁹⁾ Schlenk u. Weickel, A. **368**, 304 [1909]; Ciamician u. Silber, B. **28**, 1556 [1895].

Gemisch wurde daraufhin in Wasser gegossen. Man erhielt einen gelben Niederschlag, der durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt wurde. Die Verbindung krystallisierte so in dünnen gelben Krystallen, die bei 290° zu erweichen begannen und bei 320° schmolzen.

4.956, 4.446 mg Sbst.: 12.310, 11.060 mg CO₂, 1.710, 1.540 mg H₂O. — 0.1918 g Sbst. verbr. 12.9 ccm *n*₁₀-NaOH.

C₁₇H₁₂O₆. Ber. C 68.52, H 4.05, COOH 30.40.
Gef. „ 67.76, 67.86, „ 3.86, 3.88, „ 30.26.

Auch 2.3-Dimethyl-diphenyl-tricarbonsäure-(5.6.2') lieferte bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure unter den gleichen Bedingungen die oben beschriebene Säure XI.

Kalk-Destillation von 2.3-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(5.2')-glyoxylsäure-(6).

3 g Säure wurden mit gelöschtem Kalk vermischt und trocken destilliert. Man erhielt ein Öl, das zur Reinigung mit Wasserdampf destilliert, mit Äther extrahiert und nach Entfernen des Äthers aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Es wurden so silberglänzende Blättchen vom Schmp. 107—108° erhalten, deren Analysenzahlen der Zusammensetzung eines Dimethyl-fluorens (XII) entsprachen.

4.112, 4.308 mg Sbst.: 13.995, 14.650 mg CO₂, 2.650, 2.790 mg H₂O.
C₁₈H₁₄. Ber. C 92.78, H 7.21. Gef. C 92.85, 92.77, H 7.21, 7.25.

Die Mutterlaugen des Dimethylfluorens enthielten noch kleine Mengen 3.4-Dimethyl-diphenyl; diese ließen sich nachweisen durch Oxydation des nach dem Verdampfen von Alkohol erhaltenen Rückstandes mit Kaliumpermanganat. Man erhielt so Diphenyl-dicarbonsäure-(3.4), die aus Wasser farblose Krystalle vom Schmp. 201—202° bildete und völlig identisch war mit der aus synthetischem 3.4-Dimethyl-diphenyl erhaltenen.

Das Dimethylfluoren wurde als solches nachgewiesen durch seine Oxydation zum Fluorenonderivat; 2 g wurden in 13 g Essigsäure gelöst und mit 10 g Natriumdichromat versetzt, sodann rückfließend 2—3 Stdn. erhitzt; dann wurde das Oxydationsgemisch in Wasser gegossen und der Rückstand mit Natriumcarbonat ausgezogen. So ließen sich ein saures und ein neutrales Produkt trennen. Das saure Produkt reinigte man durch Krystallisation aus Eisessig, woraus es in gelben Nadeln erhalten wurde. Schmp. 291—292°.

5.140, 4.610 mg Sbst.: 14.135, 12.715 mg CO₂, 1.930, 1.720 mg H₂O.
C₁₅H₁₀O₃. Ber. C 75.63, H 4.28. Gef. C 75.44, 75.44, H 4.23, 4.19.

Es entspricht also einer Fluorenon-methyl-monocarbonsäure.

Die neutrale Substanz besteht aller Wahrscheinlichkeit nach aus einem Dimethylfluorenon, für das Formeln möglich sind, die sich von XII ableiten; es krystallisierte aus verd. Alkohol in gelben Blättchen; Schmp. 101—102°.

Bologna, im Oktober 1937.