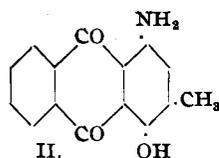
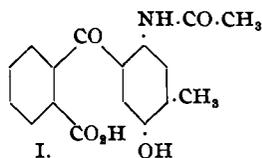


385. Paul Kränzlein: Beitrag zur Friedel-Craftsschen Reaktion, III. Mitteil.: Kondensation von Acylaryliden, aromatischen und heterocyclischen Aminen mit Phthalsäureanhydrid.

(Aus Berlin eingegangen am 11. Oktober 1938.)

Es ist bekannt, daß man Acetanilid nebst Derivaten, insbesondere mit dem sehr aktiven Chloracetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Ketonen umsetzen kann¹⁾. Die Übertragung dieser Friedel-Craftsschen Reaktion auf Säureanhydride, nämlich Kondensation von Acetanilid und Phthalsäureanhydrid zur entsprechenden Acetamino-benzoylbenzoesäure ist jedoch immer erfolglos geblieben. In der II. Mitteilung dieser Reihe²⁾ wurde erstmalig festgestellt, daß sich substituierte Acetanilide unter Einhaltung gewisser Reaktionsbedingungen mit Phthalsäureanhydrid kondensieren lassen. Die Frage der Verwendung eines geeigneten indifferenten Lösungsmittels und die Konstitution des substituierten Acetanilids spielt hierbei eine wesentliche Rolle. Aus den angeführten Beispielen, z. B. im Falle der Verwendung von 4-Acetamino-1,2-dimethyl-benzol oder auch von Acet-*m*-toluidid, geht hervor, daß der Phthalsäureanhydridrest in *o*-Stellung zur Acetaminogruppe eintritt, denn hier wirkt die Methylgruppe in *p*-Stellung auflockernd und die Acetaminogruppe *o*-substituierend, so daß eine gerade noch ausreichende, akkumulierend begünstigende Vorbedingung für den Eintritt des Phthalsäureanhydridrestes geschaffen ist. Neben den anderen, in der II. Mitteilung angeführten Beispielen wurde im 1-Acetamino-3-methyl-4-oxy-benzol ein weiteres substituiertes Acylarylid gefunden, das sich mit Phthalsäureanhydrid nach Friedel-Crafts kondensieren ließ. Die entstandene 2-[2-Acetamino-4-methyl-5-oxy-benzoyl]-benzoesäure (I) konnte durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter gleichzeitiger Verseifung der Acetaminogruppe leicht in das 1-Amino-3-methyl-4-oxy-anthrachinon (II) übergeführt werden.

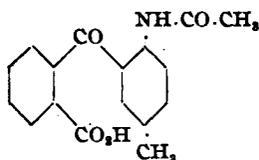


Damit war der Anreiz gegeben, diese interessanten Erfahrungen auf neue mehrkernige Acylarylide zu übertragen. Zu diesem Zweck wurden die ersten Versuche der Kondensation von Phthalsäureanhydrid nach Friedel-Crafts auf 4-Acetamino-diphenyl ausgedehnt. Es war hierbei festzustellen, ob überhaupt eine Kondensation stattfindet und ob sie im zutreffenden Falle auch in *o*-Stellung zur Acetaminogruppe vor sich geht, oder ob verschiedene Möglichkeiten der Substitution gegeben sind und verschiedene Isomere entstehen. So war es mir von vornherein wahrscheinlich, daß Phthalsäureanhydrid in *o*-Stellung zur Acetamino-Gruppe eingreifen müßte, nachdem mir durch Vorversuche bekannt war, daß die Kondensation von Acet-*p*-toluidid und Phthalsäureanhydrid zur 2-[2-Acetamino-5-methyl-benzoyl]-benzoesäure (III) führt. Entsprechend hätte man bei der Kondensation

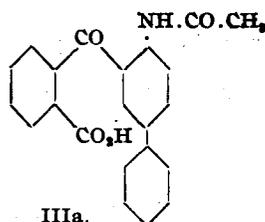
¹⁾ Kuncell, B. **33**, 2641 [1900]; Dtsch. Reichs-Pat. 105199; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. V, 144 [1897/1900].

²⁾ Kränzlein, B. **70**, 1952 [1937]; Kränzlein, I. Mitteil.: B. **70**, 1776 [1937].

des 4-Acetamino-diphenyls mit Phthalsäureanhydrid die Bildung der 2-[2-Acetamino-5-phenyl-benzoyl]-benzoesäure (IIIa) erwarten können. Tatsächlich erhält man aber dabei ein ganz anderes Ergebnis, was schon aus

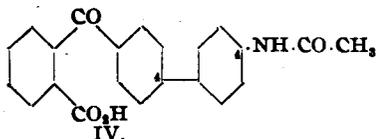


III.

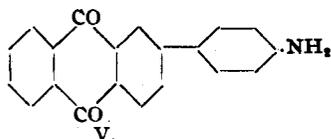


IIIa.

dem Dtsch. Reichs-Pat. 580014 hervorgeht³⁾. Als Zwischenprodukt entsteht nämlich in einheitlicher Reaktion die 2-[4-(4-Acetamino-phenyl)-benzoyl]-benzoesäure (IV). Hieraus bildet sich durch Ringschluß mit konz. Schwefelsäure bei gleichzeitiger Verseifung der Acetaminogruppe das rote 2-[4-Amino-phenyl]-anthrachinon (V). Auf andere Weise gelangte schon früher Groggins⁴⁾ durch Erhitzen von 2-[4-(4-Chlor-phenyl)-benzoyl]-benzoesäure mit Ammoniak und anschließenden Ringschluß der entstandenen 2-[4-(4-Amino-phenyl)-benzoyl]-benzoesäure zum 2-[4-Amino-phenyl]-anthrachinon (V), mit dem sich mein Präparat identisch erwies. Diese Feststellung ist besonders wichtig.



IV.



V.

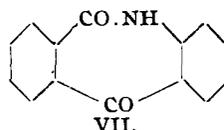
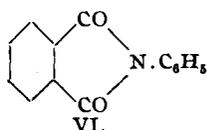
Bei den bisherigen Versuchen der Kondensation von Acylarylidem mit Phthalsäureanhydrid war die Beobachtung gemacht worden, daß sich zur Umsetzung fast ausschließlich nur Tetrachloräthan als indifferentes Lösungsmittel eignet. Dieser Weg ist jedoch umständlich, da bis zur endgültigen Darstellung der Anthrachinon-Derivate 4 Arbeitsphasen durchlaufen werden müssen: 1) Acetylierung der Amine, 2) Umsetzung des Acylarylides mit Phthalsäureanhydrid in Tetrachloräthan, 3) Zersetzung des Reaktionsproduktes und Abblasen des Lösungsmittels, 4) Ringschluß der gereinigten Benzoylbenzoesäure mit sauren Kondensationsmitteln zum Anthrachinon-derivat. In weiteren Untersuchungen stellte es sich heraus, daß man auf das indifferente Lösungsmittel verzichten kann, wenn man die Reaktionsbedingungen verschärft. Vorzüglich bewährt sich hierbei die Natrium-Aluminiumchlorid-Schmelze.

Weiterhin wurde die Beobachtung gemacht, daß es nicht einmal notwendig ist, von den acetylierten Basen auszugehen. Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich unter Anwendung der Natrium-Aluminiumchlorid-Schmelze bereits das gewöhnliche 4-Amino-diphenyl sowie auch einige Substitutionsprodukte mit Phthalsäureanhydrid nach Friedel-Crafts bei ausgesuchten Reaktionsbedingungen in recht guter Ausbeute in einem Arbeitsgang zu den entsprechenden 2-[4-Amino-phenyl]-anthrachinonen kondensieren

³⁾ Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. XX (II), 1361 [1935].

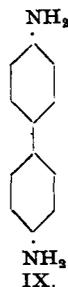
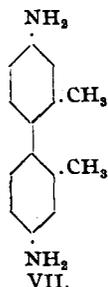
⁴⁾ Ind. engin. Chem. **22**, 620—629 [1930]; Amer. Pat. 1814148 (C. 1931 II, 3158).

lassen. Lediglich in den Fällen, bei denen die Ausbeuten zu wünschen übrig lassen, empfiehlt es sich, von den acetylierten Basen auszugehen oder die Benzoyl-benzoesäuren als Zwischenprodukte zu isolieren. Die Feststellung der direkten Kondensation von freien Aminodiphenylen mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Aminoanthracinon-Derivaten war überraschend, da man beim Erhitzen von freien Aminen mit Phthalsäureanhydrid zu Phthalanilen (VI) gelangt⁵⁾, die sich dann allerdings in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei höheren Temperaturen in Lactame



der *o*-Amino-benzoyl-benzoesäuren (VII) umlagern⁶⁾. Die Entstehung derartiger Lactame wurde im Falle der von mir untersuchten Aminodiphenyle nicht beobachtet, so daß Umlagerungsreaktionen gemäß vorstehender Formulierung ausgeschlossen sind.

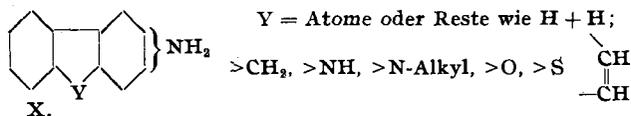
Da nun bekannt war, daß sich z. B. außer Acet-*m*-toluidid als charakteristisches Beispiel eines Acylarylids auch 4-Amino-diphenyl glatt mit Phthalsäureanhydrid nach Friedel-Crafts umsetzen läßt, wurde versucht, die Kondensation auch auf *m*-Tolidin (VIII) und auf Benzidin (IX) auszudehnen.



Gerade beim *m*-Tolidin war ein Gelingen der Reaktion anzunehmen, da dieses Diphenyl-Derivat in jedem Kern die günstige *m*-Tolidin-Stellung besitzt und sich weiterhin auch vom 1-Amino-3,4-dimethyl-benzol, das sich besonders gut mit Phthalsäureanhydrid kondensieren läßt⁷⁾, nur dadurch unterscheidet, daß zwei Methyl-

gruppen durch eine Phenylbindung ersetzt sind. Die Versuche blieben aber ebenso beim 4,4'-Diamino-diphenyl ergebnislos.

Bei der weiteren Prüfung wurde festgestellt, daß alle sich vom Diphenyl ableitenden und der folgenden allgemeinen Formel (X) entsprechenden Aminodiphenyle:



mit Phthalsäureanhydrid und dessen Substitutionsprodukten in Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensiert werden können. So z. B. substituierte 4-Amino-diphenyle wie das 3-Methyl-4-amino-diphenyl, ferner 2-Amino-diphenylenoxyd, 2-Amino-fluoren, 2-Amino-carbazol, 3-Amino-*N*-äthyl-carbazol, 3-Amino-phenanthren und auch Amine von mehr als dreikernigen

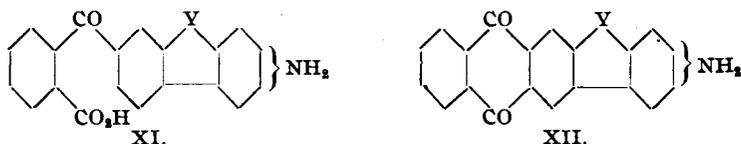
⁵⁾ Döbner, A. **210**, 267 [1881].

⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 551 256; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. XIX (I), 678 [1934].

⁷⁾ B. **70**, 1952 [1937].

Kohlenwasserstoffen, wie z. B. 2-Amino-chrysen, 4-Amino-fluoranthen und 3-Amino-pyren.

Bezüglich der Konstitution dieser über die Aminoarylbenzoyl-*o*-benzoesäuren gebildeten neuen Anthrachinonderivate konnte festgestellt werden, daß mit Boessigsäureanhydrid nach der bekannten Dimrothschen Reaktion⁸⁾ die Bildung der tieffarbigen Borsäureester ausbleibt. Daraus folgt, daß der Phthaloylrest nicht in *o*-Stellung zur Aminogruppe, sondern ebenfalls wie bei dem 4-Amino-diphenyl in den unsubstituierten Kern, und zwar vermutlich ganz allgemein in die *p*-Stellung zur Diphenylbindung eingetreten ist. Dafür spricht auch, daß beispielsweise 4-Amino-diphenylamin und 4-Amino-diphenylmethan, bei denen die Diphenylbindung fehlt, mit Phthalsäureanhydrid nach Friedel-Crafts nicht reagieren. Den oben genannten Aminoarylbenzoylbenzoesäuren (XI) und den daraus entstehenden Anthrachinonderivaten (XII) ist daher wahrscheinlich folgende allgemeine Konstitution zuzuschreiben.



Für die Unterstützung meiner Arbeiten bin ich der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.-Höchst, zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

2-[2-Acetamino-4-methyl-5-oxy-benzoyl]-benzoesäure (I).

8 g 1-Acetamino-3-methyl-4-oxy-benzol werden unter Rühren in eine homogene Lösung von 75 g Aluminiumchlorid und 25 g Natriumchlorid⁹⁾ bei 120° eingetragen. Man läßt auf 110° abkühlen und trägt nach und nach 8 g Phthalsäureanhydrid ein. Die Temperatur darf 115–120° nicht übersteigen. Man rührt noch 10 Min. bei 110° und zersetzt die Schmelze mit verd. Salzsäure. Der Rückstand, eine gelbliche amorphe Masse, wird in *n*-Soda gelöst, von harzigen Flocken abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert. Aus Alkohol derbe, hellgelbe Prismen. Schmp. 263°. Ausb. 64%.

1-Amino-3-methyl-4-oxy-anthrachinon (II).

5 g 2-[2-Acetamino-4-methyl-5-oxy-benzoyl]-benzoesäure werden mit 50 g konz. Schwefelsäure versetzt und 3 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt. Die schwefelsaure Lösung gießt man auf Eis, filtriert das rotviolette 1-Amino-3-methyl-4-oxy-*ä*nthrachinon ab und wäscht mit stark verdünnter Sodalösung nach. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Rohprodukt läßt sich gut sublimieren und aus Benzol umkrystallisieren. Lange rote Nadeln, die bei 237° schmelzen. Lösungsfarbe in Alkali blauviolett, in konz. Schwefelsäure rot, Küpe tiefrot.

0.03273 g Sbst.: 1.60 ccm N (25°, 755 mm).

$C_{16}H_{11}O_3N$. Ber. N 5.55. Gef. N 5.56.

⁸⁾ B. 54, 3020 [1921]; A. 446, 97 [1926].

⁹⁾ Das in den folgenden Versuchen als Natrium-Aluminiumchlorid bezeichnete Gemisch hat stets diese Zusammensetzung.

2-[4-(4-Acetamino-phenyl)-benzoyl]-benzoesäure (IV).

90 g 4-Acetamino-diphenyl werden unter Rühren in 1000 g Natrium-Aluminiumchlorid bei 120° eingetragen. Man läßt auf 110° abkühlen und trägt nach und nach 75 g Phthalsäureanhydrid ein. Die Temperatur darf 115—120° nicht übersteigen. Man rührt noch 15 Min. bei 110° und arbeitet die Schmelze in üblicher Weise auf, indem man den Rückstand in *n*-Soda löst, von Verunreinigungen abfiltriert und mit Salzsäure ansäuert, wobei die 2-[4-(4-Acetamino-phenyl)-benzoyl]-benzoesäure ausfällt. Das Rohprodukt wird abgesaugt und zur weiteren Reinigung mit wenig Alkohol aufgeköcht, wobei sich Verunreinigungen lösen und die reine Säure beim Erkalten ausfällt. Aus viel Alkohol erhält man farblose Schuppen. Schmp. 256°, Ausb. 87%.

0.04319 g Sbst.: 1.50 ccm N (28°, 753 mm).

$C_{22}H_{17}O_4N$. Ber. N 3.90. Gef. N 3.90.

2-[4-Amino-phenyl]-anthrachinon (V).

50 g 2-[4-(4-Acetamino-phenyl)-benzoyl]-benzoesäure werden mit 500 g konz. Schwefelsäure 5 Stdn. auf 110° erwärmt. Die schwefelsaure Lösung gießt man auf Eis und filtriert das schwefelsaure Salz ab. Der Rückstand wird mit Soda versetzt, wobei das schwer lösliche graugrüne, schwefelsaure Salz des 2-[4-Amino-phenyl]-anthrachinons in die rote Base übergeht. Das Rohprodukt läßt sich gut sublimieren. Aus Chlorbenzol lange rote Nadeln, die bei 221° schmelzen. Küpe und Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rot.

0.02927 g Sbst.: 0.08597 g CO₂, 0.01138 g H₂O. — 0.04813 g Sbst.: 2.05 ccm N (20°, 749.8 mm).

$C_{20}H_{13}O_2N$. Ber. C 80.26, H 4.34, N 4.64. Gef. C 80.10, H 4.35, N 4.90.

Verfahren II: 90 g 4-Amino-diphenyl werden unter Rühren in eine Schmelze von 1200 g Natrium-Aluminiumchlorid bei 120° eingetragen. Man läßt auf 110° abkühlen und gibt in kleinen Portionen 80 g Phthalsäureanhydrid zu, wobei darauf zu achten ist, daß Temperaturen über 120° nicht erreicht werden. Sind alle Reaktionskomponenten eingetragen, so rührt man die Schmelze noch 15 Min. bei 120°. In dieser Zeit hat sich die 2-[4-(4-Amino-phenyl)-benzoyl]-benzoesäure fast quantitativ gebildet. Rührt man noch $1\frac{3}{4}$ Stdn. bei 150—155° weiter, so tritt Ringschluß ein, und es bildet sich das 2-[4-Amino-phenyl]-anthrachinon. Die Schmelze wird auf Eis gegossen, wobei sich das salzsaure Salz abscheidet, das wie zuvor aufgearbeitet wird. Rohausbeute 83%. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt sublimiert oder aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Lange rote Nadeln, Schmp. 221°. Reinausbeute 45%.

2-[4-(4-Acetamino-3-methyl-phenyl)-benzoyl]-benzoesäure.

113 g 3-Methyl-4-acetamino-diphenyl werden bei 120° in 2350 g Natrium-Aluminiumchlorid eingetragen. Bei 110° fügt man noch 80 g Phthalsäureanhydrid hinzu und rührt noch etwa 20 Min. bei derselben Temperatur. Nach dem üblichen Aufarbeiten wird der Rückstand in *n*-Soda gelöst, von Flocken abfiltriert und mit Salzsäure wieder angesäuert, wobei die 2-[4-(4-Acetamino-3-methyl-phenyl)-benzoyl]-benzoesäure ausfällt. Das Rohprodukt wird mit 750 ccm Alkohol aufgeköcht und dann

erkalten gelassen. Ausb. 84%. Aus viel Alkohol erhält man farblose Blättchen, die bei 238° schmelzen.

0.0393 g Sbst.: 1.30 ccm N (23°, 759 mm).

$C_{23}H_{19}O_4N$. Ber. N 3.75. Gef. N 3.81.

2-[3-Methyl-4-amino-phenyl]-anthrachinon.

50 g 2-[4-(4-Acetamino-3-methyl-phenyl)-benzoyl]-benzoesäure werden mit 500 g konz. Schwefelsäure 5 Stdn. auf 110° erhitzt. Die schwefelsaure Lösung gießt man auf Eis, filtriert das schwefelsaure Salz des 2-[3-Methyl-4-amino-phenyl]-anthrachinons ab, macht mit *n*-Soda alkalisch und wäscht neutral. Das getrocknete Rohprodukt ist gut sublimierbar und aus Eisessig umzukristallisieren. Rote Nadeln, Schmp. 199°, Ausb. 92%.

0.02712 g Sbst.: 0.08010 g CO₂, 0.01180 g H₂O. — 0.06371 g Sbst.: 2.55 ccm N (25°, 753 mm).

$C_{21}H_{16}O_4N$. Ber. C 80.51, H 4.79, N 4.47. Gef. C 80.55, H 4.87, N 4.54.

Verfahren II: 90 g 3-Methyl-4-amino-diphenyl werden bei 120° in 1200 g Natrium-Aluminiumchlorid eingetragen und bei 110° 80 g Phthalsäureanhydrid in Portionen zugesetzt. Dann rührt man noch 20 Min. bei 110—115° und 1½ Stdn. bei 155°. Die Schmelze wird wie üblich aufgearbeitet und das rote Rohprodukt zur weiteren Reinigung sublimiert oder aus Eisessig umkristallisiert. Rohausbeute 82%, Reinausbeute 60%, Schmp. 199°.

2-Amino-phthalyl-carbazol.

10 g 2-Amino-carbazol und 9 g Phthalsäureanhydrid werden wie zuvor mit 120 g Natrium-Aluminiumchlorid verschmolzen. Die Temperatur der Schmelze hält man 30 Min. bei 110—115° und rührt dann 1 Stde. bei 150°. Nach dem Aufarbeiten erhält man ein rotbraunes, gut sublimierbares Rohprodukt. Die Lösung des 2-Amino-phthalyl-carbazols in konz. Schwefelsäure ist blau, die Küpe roststichig-grün. Aus Trichlorbenzol bekommt man rote Nadeln, die bei 355° schmelzen. Rohausbeute 65—70%.

0.02825 g Sbst.: 0.07950 g CO₂, 0.00950 g H₂O. — 0.03535 g Sbst.: 2.86 ccm N (26°, 753 mm).

$C_{20}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 76.92, H 3.84, N 8.97. Gef. C 76.75, H 3.76, N 8.95.

3-Amino-*N*-äthyl-phthalyl-carbazol.

10 g 3-Amino-*N*-äthyl-carbazol und 8 g Phthalsäureanhydrid werden mit 120 g Natrium-Aluminiumchlorid verschmolzen. Man rührt 30 Min. bei 110° und dann 1½ Stdn. bei 150°. Beim Aufarbeiten erhält man ein violette Rohprodukt. Die Lösung des 3-Amino-*N*-äthyl-phthalyl-carbazols in konz. Schwefelsäure ist grünstichig-blau, die Küpe grün. Rohausbeute 89%. Das Produkt ist gut sublimierbar, und aus Trichlorbenzol erhält man violette Nadeln, die bei 296° schmelzen. Reinausbeute 52%.

0.05898 g Sbst.: 4.25 ccm N (26°, 756 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 8.23. Gef. N 8.18.

2-Amino-phthalyl-diphenylenoxyd.

10 g 2-Amino-diphenylenoxyd und 8 g Phthalsäureanhydrid werden mit 120 g Natrium-Aluminiumchlorid verschmolzen. Man rührt

30 Min. bei 115° und dann 1½ Stdn. bei 150°. Nach dem Aufarbeiten erhält man ein rotbraunes Rohprodukt, dessen Küpe und Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rot ist. Das 2-Amino-phthalyl-diphenylenoxyd wird sublimiert oder aus Trichlorbenzol umkrystallisiert. Man erhält rote Nadeln, die bei 295° sintern und über 300° unter langsamer Zersetzung schmelzen. Rohausbeute 61%. Reinausbeute 40%. Die Benzoyl-Verbindung bildet goldgelbe Nadeln vom Schmp. 338°.

Benzoyl-Verbindung: 0.02738 g Sbst.: 0.07765 g CO₂, 0.0091 g H₂O. — 0.03357 g Sbst.: 1.00 ccm N (25°, 757 mm).

C₂₇H₁₆O₄N. Ber. C 77.69, H 3.59, N 3.35. Gef. C 77.35, H 3.72, N 3.41.

3-Amino-phthalyl-phenanthren.

10 g 3-Amino-phenanthren und 9 g Phthalsäureanhydrid werden mit 120 g Natrium-Aluminiumchlorid verschmolzen. Man rührt 45 Min. bei 110° und dann 1½ Stdn. bei 150°. Nach dem Aufarbeiten und Sublimieren erhält man rote Krystalle des 3-Amino-phthalyl-phenanthrens, die bei 291° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett, die Küpe rot.

2-Amino-phthalyl-fluoren.

9 g 2-Amino-fluoren und 8 g Phthalsäureanhydrid werden mit 120 g Natrium-Aluminiumchlorid verschmolzen. Die Schmelze rührt man zuerst 30 Min. bei 110° und dann noch 1½ Stdn. bei 150°. Nach dem Aufarbeiten und Sublimieren oder Umkrystallisieren aus Trichlorbenzol erhält man das 2-Amino-phthalyl-fluoren in roten Krystallen, die bei 293° schmelzen. Rohausbeute 70—75%, Reinausbeute 50—55%. Die Lösung in konz. Schwefelsäure und die Küpe sind rot.

0.02540 g Sbst.: 0.07545 g CO₂, 0.00930 g H₂O. — 0.03960 g Sbst.: 1.55 ccm N (26°, 758 mm).

C₂₁H₁₃O₂N. Ber. C 81.02, H 4.18, N 4.50. Gef. C 81.01, H 4.10, N 4.45.

2-Amino-phthalyl-chrysen.

24 g 2-Amino-chrysen werden bei 120° in 250 g Natrium-Aluminiumchlorid eingetragen. Man läßt auf 110° abkühlen und setzt 20 g Phthalsäureanhydrid in Portionen zu. Unter gutem Rühren hält man die Temperatur 20 Min. bei 110—115° und dann 1 Stde. bei 145°. Die Schmelze wird auf Eis gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Das dunkel braunrote Rohprodukt kann zur weiteren Reinigung gut sublimiert werden. Aus Trichlorbenzol erhält man violette Nadeln, die bei 320° zu sintern anfangen und bei 325° schmelzen. Die Lösung des 2-Amino-phthalylchrysens in konz. Schwefelsäure ist rotviolett, die Küpe rot.

0.02635 g Sbst.: 0.0804 g CO₂, 0.0099 g H₂O. — 0.3763 g Sbst.: 1.30 ccm N (24°, 759 mm).

C₂₆H₁₅O₂N. Ber. C 83.64, H 4.02, N 3.75. Gef. C 83.21, H 4.20, N 3.96.

4-Amino-phthalyl-fluoranthen.

10 g 4-Amino-fluoranthen werden bei 120° in 120 g Natrium-Aluminiumchlorid eingetragen. Man läßt auf 110° abkühlen und trägt in kleinen Mengen 10 g Phthalsäureanhydrid ein. Unter gutem Rühren hält man die Temperatur 20 Min. bei 110—115° und dann 1 Stde. bei 160°

bis 170°. Die Schmelze wird wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt sublimiert in dunkelvioletten Nadeln. Schmp. über 350°. Die Küpe ist rein blau, die Lösung in konz. Schwefelsäure rotviolett.

0.04959 g Sbst.: 1.70 ccm N (25°, 753 mm).

$C_{24}H_{13}O_2N$. Ber. N 4.03. Gef. N 3.89.

3-Amino-phthalyl-pyren.

10 g 3-Amino-pyren und 8 g Phthalsäureanhydrid werden mit 120 g Natrium-Aluminiumchlorid verschmolzen. 40 Min. rührt man bei 115° und 1½ Stdn. bei 150°. Nach dem Aufarbeiten der Schmelze erhält man ein dunkelbraunes Rohprodukt. 3-Amino-phthalyl-pyren ist sublimierbar oder aus Nitrobenzol umzukristallisieren. Schwarze Nadeln, Schmp. über 350°. Rohausbeute 70—75%. Reinausbeute 45—50%. Die Küpe ist braun, die Lösung in konz. Schwefelsäure blaugrün.

0.02832 g Sbst.: 0.08600 g CO_2 , 0.00990 g H_2O . — 0.03962 g Sbst.: 1.40 ccm N (26°, 759 mm).

$C_{23}H_{13}O_2N$. Ber. C 83.00, H 3.74, N 4.03. Gef. C 82.82, H 3.91, N 4.02.

386. Fritz Jostes und Johannes Cronjé: Phosphorpentoxyd als Katalysator der Olefin-Polymerisation, I. Mittel.: Über die Existenz der „Benzol-dimetaphosphorsäuren“.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1938.)

Die katalytische Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen hat in den letzten Jahren für die Herstellung hochwertiger Benzine, der sogenannten Polymerbenzine, große Bedeutung erlangt. Als Katalysator für diese Reaktion eignet sich besonders die Phosphorsäure, die bei Temperaturen zwischen 200° und 300° und bei Drucken von etwa 10—15 atü die zumeist aus Crackgas oder durch Dehydrierung von Erdgasen gewonnenen Olefine zu Kohlenwasserstoffen vom Siedebereich des Benzins polymerisiert.

Aluminiumchlorid ist für diesen Zweck nicht geeignet, weil es viel stärker als die Phosphorsäure polymerisierend wirkt, so daß als Reaktionsprodukt fast ausschließlich hochsiedende Kohlenwasserstoffe entstehen. Dem verschiedenartigen Reaktionsverlauf der Polymerisation mit Hilfe von Aluminiumchlorid und Phosphorsäure entspricht auch ein verschiedener Reaktionsmechanismus. Das Aluminiumchlorid bildet sowohl mit Olefinen als auch mit Aromaten Komplexe, die als die eigentlichen Träger der Reaktion angesprochen werden müssen. Dagegen wirkt die Phosphorsäure in ganz anderer Weise polymerisierend auf die Olefine: Nach Ipatiew¹⁾ reagieren die Olefine mit der Phosphorsäure zunächst unter Bildung von Estern, die aber bei höheren Temperaturen nicht beständig sind und in ihre Bestandteile zerfallen, wobei die Olefine im Augenblick des Entstehens zu Polymeren zusammentreten. Nach Ipatiew nimmt die Polymerisation z. B. des Propylens mit Phosphorsäure den folgenden Verlauf:

¹⁾ Ind. engin. Chem. **27**, 1067 [1935].