

424. Rudolf Pummerer, Arthur Lüttringhaus, Reinhold Fick, Andreas Pfaff, Georg Riegelbauer und Erich Rosenhauer: Zur Kenntnis der Polymerisationsvorgänge. Die Kondensation von Naphthochinon-(1.4) zu Triphthaloylbenzol durch Pyridin.

[II. Mitteil. aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen, enthaltend eine Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium des Werkes Ludwigshafen der I.-G. Farbenindustrie A.-G.]

(Eingegangen am 8. November 1938.)

Einleitung von R. Pummerer.

In der I. Mitteilung von E. Rosenhauer, Fr. Braun, R. Pummerer und G. Riegelbauer¹⁾ wurde eine Kondensation des Naphthochinons durch Pyridin in 2 Stufen zum 2.3-Dinaphthylen-dichinon (I) beschrieben, daraus der Kohlenwasserstoff Dinaphthylen (III) dargestellt und ein aus der Leukoverbindung des Chinons durch gleichzeitige Wasserabspaltung und Oxydation entstehendes grünes Anhydro-chinhydrone besprochen. Damals wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese grüne Substanz wohl identisch mit dem Farbstoff des Dtsch. Reichs-Pat. 353221²⁾ der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik sei, und daß dann das Dinaphthylen-dichinon der gelben Substanz des Dtsch. Reichs-Pat. 350738 derselben Firma entsprechen müsse. Über Zusammensetzung und mutmaßliche Konstitution der Körper ist in den Patenten nichts angegeben. Die Kondensation des Naphthochinons-(1.4) geschieht bei 350738 durch Erhitzen mit Wasser unter Druck. Die Veröffentlichung unserer ersten Arbeit erfolgte wegen einer eben erschienenen Arbeit von Diels und Kassebart³⁾, die im Gebiet des Benzochinons ebenfalls die Methode mit Pyridin benutzte, aber in anderer Richtung lief.

In unserer ersten Arbeit, die noch keineswegs abgeschlossen war, haben wir für unseren Fall die Annahme der dimolekularen Polymerisation des Naphthochinons gemacht; Molekulargewichtsbestimmungen der z. Tl. sehr schwer löslichen Substanzen lagen damals noch nicht vor.

Das Triphthaloylbenzol (II), das mit unserem Dinaphthylen-dichinon gleiche Bruttozusammensetzung hat, aber aus 3 Naphthalinsystemen aufgebaut ist, war von R. Scholl, L. Wanka u. H. Dehnert⁴⁾ bereits 1936 beschrieben worden. Es entsteht aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) durch Erhitzen mit Kupferpulver in minimaler Ausbeute, während unser Produkt mit Pyridin in über 50% d. Th. gebildet wird.

Wenige Tage nach dem Erscheinen unserer Arbeit erhielt ich einen Brief von Hrn. Dr. E. Clar⁵⁾, Herrnskretsch (Elbe), worin er es aus verschiedenen Gründen unter Ablehnung des Vierrings für sehr wahrscheinlich hält, daß unser Dinaphthylen-dichinon tatsächlich Triphthaloylbenzol und mit dem Scholl'schen Körper identisch sei. Der letzteren Behauptung trat ich brieflich wegen einiger Verschiedenheiten der Eigenschaften sogleich entgegen und habe mit Hrn. A. Pfaff in der Folge die vergleichende Unter-

¹⁾ B. 70, 2289 [1937].

²⁾ Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. XIV, 488.

³⁾ A. 580, 51 [1937].

⁴⁾ B. 69, 2433 [1936].

⁵⁾ Für die freundlichen Mitteilungen spreche ich auch hier meinen verbindlichsten Dank aus.

suchung der Stoffe durchgeführt, die inzwischen deren Verschiedenheit einwandfrei bestätigt hat.

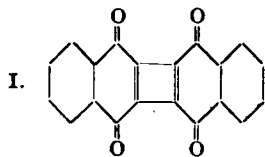
Trotzdem hat Hr. Clar mit seiner ersten Vermutung, unser Chinon sei Triphthaloylbenzol, recht. Denn nach einigen weiteren Wochen erhielt ich einen Brief von Hrn. Dr. H. Neresheimer⁵⁾, Alizarinlaboratorium des Werkes Ludwigshafen der I.-G. Farbenindustrie A.-G., worin er zunächst die Identität der von uns beschriebenen Stoffe mit denen der oben zitierten Patente bestätigt. Weiter weist er darauf hin, daß Hr. A. Lüttringhaus, der damalige Abteilungsleiter im Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- u. Sodafabrik Ludwigshafen, mit seinen Mitarbeitern, insbesondere Hrn. B. Fick, schon im Jahr 1921 eine interne, eingehende Untersuchung über das gelbe Chinon und das grüne Anhydro-chinhydron durchgeführt hat. Danach wären diese Substanzen das Triphthaloylbenzol (II) bzw. der grüne Körper ein davon abzuleitendes Anhydro-chinhydron (VI oder VII). Auch bestätigte Hr. Neresheimer unsere Ansicht von der Verschiedenheit des „Dinaphthylendichinons“ und des Schollischen „Triphthaloylbenzols“. Die Ludwigshafener Auffassung ist mit den in unserer I. Mitteil. angegebenen C,H-Werten der Verbindungen durchaus vereinbar, beim Leuko-tetracetat des grünen Körpers stimmen sie sogar wesentlich besser auf die neue Formel. Um eine endgültige Klärung herbeizuführen, haben wir in Erlangen einen Teil der Ludwigshafener Ergebnisse nachgearbeitet, unsere eigenen Arbeiten fortgesetzt und legen nun gemeinsam mit den Ludwigshafener Herren unsere Ergebnisse vor.

Der I. Teil der vorliegenden Veröffentlichung bringt die alten Untersuchungsergebnisse von Lüttringhaus und Mitarbeitern, die ich in wesentlichen Teilen mit den HHrn. Pfaff und Riegelbauer bereits bestätigen konnte. Weitere Punkte sind noch in Bearbeitung.

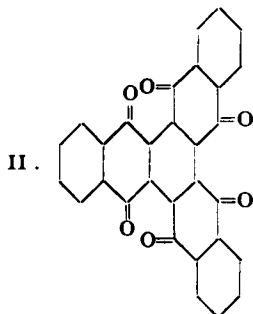
Der II. Teil der Arbeit bringt diese Bestätigung, neue Feststellungen, wie Molekulargewichtsbestimmungen usw., an den von uns früher beschriebenen Substanzen, endlich die Darstellung der neuen Verbindung VIII, die ebenfalls die Ludwigshafener Auffassung als richtig erscheinen läßt.

Der III. Teil der Arbeit ist ein vorläufiger Untersuchungsbericht, mit A. Pfaff, über das Schollische „Triphthaloylbenzol“, das seinen Namen an unser „Dinaphthylendichinon“ abgeben muß. Im Gegensatz zum wirklichen Triphthaloylbenzol, das bei der reduzierenden Acetylierung mit Pyridin, Essigsäure-anhydrid und Zinkstaub ein Leuko-hexacetat liefert, entsteht aus dem Schollischen Körper bei der gleichen Behandlung nur ein Leukotetracetat. Wenn also der Schollische Körper überhaupt 6 Carbonyle hat, so müssen 2 davon reaktionsträger sein als im Triphthaloylbenzol. Die wirkliche Isomerie dieser letzteren Verbindung mit dem Schollischen Körper ist keineswegs gesichert. Er könnte auch zwei H-Atome mehr haben, also eine offene Kette von 3 in β -Stellung verknüpften Naphthochinon-Molekülen (IX) darstellen, wobei vielleicht das mittlere Chinon schwerer reduzierbar wäre als die beiden Randchinone. Die erhaltenen Analysenwerte der 4 Analysen liegen dem Wert für $C_{30}H_{14}O_6$ (2.76%) näher als dem für $C_{30}H_{12}O_6$ (2.58%), müssen aber noch durch weitere Analysen kontrolliert werden, was bisher wegen der schwierigen Materialbeschaffung noch unterblieb.

Vor der Entwicklung der einzelnen Beweispunkte seien hier die Formeln der fraglichen Verbindungen vorangestellt:



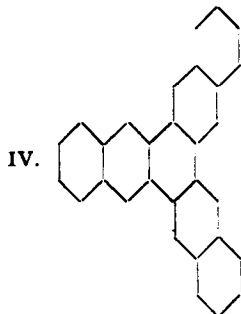
Dinaphthylen-dichinon, jetzt:



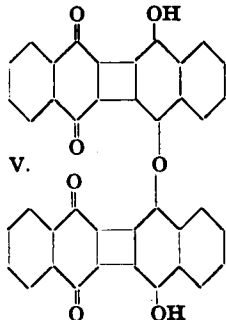
Triphthaloyl-benzol



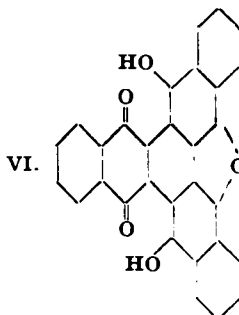
2,3-Dinaphthylen, jetzt:



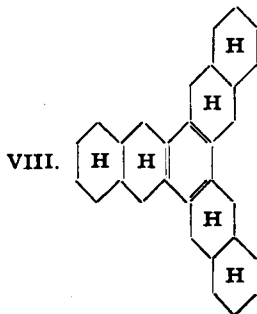
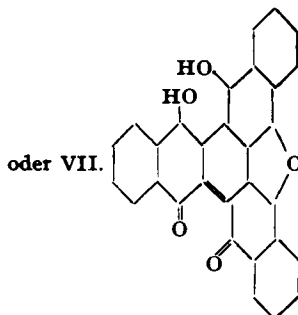
2,3-Trinaphthylen



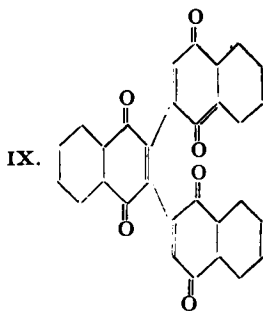
Grünes Anhydro-chinhydron des Dinaphthylen-dichinons, jetzt:



Grünes Anhydro-chinhydron des Triphthaloyl-benzols (gibt rotviolette Diacyl- und Leuko-tetracyl-Verbindungen)



Tetrakosi-hydro-trinaphthylen



2,3-Bis-2-naphthochinonyl-naphthochinon

I. Teil. Von A. Lüttringhaus und R. Fick.

Die wesentlichen Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung des nach Dtsch. Reichs-Pat. 350738⁶⁾ erhältlichen „gelben Kondensationsproduktes“ bzw. des im Dtsch. Reichs-Pat. 353221⁶⁾ beschriebenen „grünen Pigmentfarbstoffes“ aus α -Naphthochinon wurden im Hauptlaboratorium der B. A. S. F. in den Jahren 1920—1921 durchgeführt.

Zunächst wurde nochmals festgestellt, daß die grüne Verbindung aus der gelben durch milde Reduktion in saurem Medium entsteht und durch Oxydation wieder in sie zurückverwandelt werden kann. Die auf die Summenformel $C_{30}H_{14}O_6$ bzw. $C_{30}H_{12}O_6$ stimmenden Ergebnisse der Elementaranalyse der beiden Verbindungen hatten schon deren Entstehung durch Zusammentritt von 3 Molekülen α -Naphthochinon wahrscheinlich gemacht. Die Tatsache, daß bei der Reduktion der gelben zur grünen Verbindung ein Sauerstoffatom eliminiert und zwei Wasserstoffatome aufgenommen wurden, deutete auf die Umwandlung von 4 Ketogruppen in Carbinolgruppen hin, von denen dann zwei unter Abspaltung eines Mol. Wasser und Bildung eines sauerstoffhaltigen Ringes weiter reagierten.

Der grüne Pigmentfarbstoff, der wohl richtiger als Küpenfarbstoff zu bezeichnen ist, da er Wolle und Baumwolle — diese auch aus schwefelalkalischem Bade — grün färbt, mußte nach dieser Annahme noch zwei Hydroxylgruppen enthalten. Die Bildung eines tief braunen Salzes mit alkohol. Kali ließ schon das Vorhandensein von Hydroxyl vermuten. Die Herstellung einer Acetylverbindung und eines *o*-Chlorbenzoats, dessen Analyse und Molekulargewicht eindeutig den Eintritt zweier *o*-Chlorbenzoylreste in ein aus 3 Mol. α -Naphthochinon entstandenes Gebilde anzeigte, erbrachte den quantitativen Beweis. Durch Verseifen, z. B. mit konz. Schwefelsäure, konnten die Acylverbindungen wieder in den grünen Farbstoff zurückverwandelt werden.

Diese Ergebnisse ließen sich zwanglos nur erklären, wenn man das „gelbe Kondensationsprodukt“ als Triphthaloylbenzol (Formel II) und den „grünen Pigmentfarbstoff“ als ein Anhydrochinhydron des Triphthaloylbenzols (Formel VI oder VII) auffaßte. Bestätigt wurde diese unsere Auffassung durch das Studium der Reduktionsprodukte der beiden Verbindungen.

Das „gelbe Kondensationsprodukt“ (II) lieferte mit ätzalkalischer oder sodaalkalischer Hydrosulfitlösung — bei Verwendung von Natronlauge mußte man wegen der auch in der I. Mitteil. beschriebenen Oxydationsempfindlichkeit des Körpers in ätzalkalischem Medium unter Ausschluß der Luft arbeiten — intensiv gelbe Lösungen des Natronsalzes einer Hydroverbindung. Die freie Säure war nahezu farblos. Durch Behandlung ihrer natronalkalischen Lösung mit *o*-Chlorbenzoylchlorid unter Ausschluß der Luft wurde eine in Alkali und alkalischem Hydrosulfit unlösliche Chlorbenzoylverbindung erhalten, die aus Benzol in farblosen Nadelchen krystallisierte. Die empirische Zusammensetzung war



Demnach waren 6 Chlorbenzoylreste in das Molekül der Hydroverbindung des gelben Chinons eingetreten. Es war das Hexa-chlorbenzoyl-hexahydrotriphthaloylbenzol entstanden, was man auch auf Grund der aufgestellten Formeln erwarten mußte.

⁶⁾ Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. XIV, 488.

Der grüne Küpenfarbstoff ging durch alkalische Reduktionsmittel, wie alkalische Hydrosulfitlösung, Natronlauge und Zinkstaub, Schwefelnatrium, ebenfalls in eine Hydroverbindung über, deren Lösung — sie liefert den Farbstoff durch Ausblasen mit Luft unverändert zurück — durch Chlorbenzoylchlorid in ein farbloses Chlorbenzoat von der empirischen Zusammensetzung $C_{30}H_{12}O_5$ (C_8H_4ClCO)₄ und dem Schmp. 330° übergeführt wurde. Demnach waren in dem Leukogrün 4 OH-Gruppen vorhanden, was nach beiden Formeln VI und VII der Fall sein mußte⁷⁾.

Durch energische Reduktion mit Jodwasserstoff bei 200° wurde der Sauerstoff des grünen Pigmentfarbstoffes vollständig herausgenommen und so ein Kohlenwasserstoff IV erhalten, der aus Anisol in langen farblosen Nadeln vom Schmp. etwa 390° kristallisierte und nach der Elementaranalyse das Trinaphthylen sein mußte.

Der gleiche Kohlenwasserstoff wurde durch Zinkstaubdestillation sowohl aus dem grünen Küpenfarbstoff wie aus dem Triphthaloylbenzol erhalten.

Einen weiteren und u. E. schlüssigen Beweis für die angegebene Konstitution des „gelben Kondensationsproduktes“ konnten wir schließlich dadurch erbringen, daß wir es durch Salpetersäure bei 160—165° zu der allerdings nur in geringer Menge isolierten Mellitsäure abbauten.

Sehr interessant ist aber, daß der gegen saure Oxydationsmittel doch recht beständige zentrale Benzolring sich durch alkalische Oxydation außerordentlich leicht aufspalten läßt. Schickt man nämlich einen Luftstrom durch eine mäßig erwärmte, wäßrig ätzalkalische Hydrosulfitküpe des Triphthaloylbenzols — aus der ammoniakalischen oder sodaalkalischen Küpe fällt der Körper durch Luft unverändert wieder aus — und säuert dann mit Salzsäure an, so erhält man einen roten Niederschlag, der durch Oxydation mit HNO_3 glatt in Phthalsäure übergeht, ohne daß sich auch nur eine Spur von Mellitsäure nachweisen ließe.

Wie eingangs erwähnt, wird der grüne Küpenfarbstoff durch Oxydation wieder in das Triphthaloylbenzol zurückverwandelt. Schon 5-proz. Salpetersäure oder eine schwache Lösung von unterchloriger Säure bewirkt diese Oxydation. Um diese leichte Sprengung der O-Brücke zwischen zwei aromatischen Resten zu erklären, oxydierten wir den ähnlich aufgebauten *p,p'*-Dioxy-diphenyläther. Zu unserer Überraschung fanden wir, daß dieser schon beim Erwärmen mit Eisenchloridlösung auf etwa 70° glatt 2 Mol. Benzochinon liefert.

Als Erklärung für die Entstehung des Triphthaloylbenzols bzw. seines Anhydrochinhydrons aus 3 Mol. α -Naphthochinon haben wir schon damals eine Addition des dritten Moleküls an das als Zwischenprodukt entstandene 2.2'-Dinaphthyl-dichinon-(1.4,1'.4') angenommen. Heute würde man von einer Diels-Alderschen Diensynthese sprechen.

Beschreibung der Versuche zu Teil I.

1) Triphthaloylbenzol (II).

a) Das nach dem Dtsch. Reichs-Pat. 350783, Belsp. 1, hergestellte gelbe Kondensationsprodukt aus α -Naphthochinon wurde zur Analyse 2-mal aus

⁷⁾ Ob die dem Russigischen Indigo ähnelnde Formel VI oder die anthrachinoide Formel VII die richtige ist, konnte nicht entschieden werden. Manche Eigenschaften sprechen für VI, andere wieder mehr für VII.

m-Kresol umkrystallisiert; die ausgeschiedenen Nadeln wurden mit Alkohol ausgekocht.

0.3096 g Sbst.: 0.876 g CO₂, 0.0764 g H₂O.

C₃₀H₁₂O₆. Ber. C 76.92, H 2.57. Gef. C 77.17, H 2.74.

b) Hexa-*o*-chlorbenzoat des Hexahydro-triphtaloylbenzols: 5 g Triphthaloylbenzol wurden in etwa 800 ccm Wasser, 20 ccm 36-proz. Natronlauge und 10 g Hydrosulfit heiß gelöst, dann unter Eiskühlung, kräftigem Rühren und Durchleiten von Stickstoff 15 g und anschließend weitere 20 g *o*-Chlor-benzoylchlorid und 40 ccm Natronlauge zutropfen gelassen. Das orangefarbene, schmierige Rohprodukt wurde mit Wasser gewaschen, mit Alkohol ausgekocht und der nunmehr feste Rückstand 2-mal aus Benzol umkrystallisiert. Fast farblose, zu Bündeln vereinigte Tafeln. Schmp. (Zers.) 240—242° (bei 180° Sintern).

0.3326 g Sbst.: 0.8086 g CO₂, 0.0914 g H₂O. — 0.6012 g Sbst.: 0.4018 g AgCl.

C₇₂H₃₆O₁₂Cl₆. Ber. C 66.2, H 2.8, Cl 16.3. Gef. C 66.4, H 3.0, Cl 16.5.

2) Grünes Anhydrochinhydrin des Triphthaloylbenzols (VI oder VII).

a) Der nach Dtsch. Reichs-Pat. 353221, Beisp. 2, dargestellte grüne Pigmentfarbstoff wurde 3-mal aus Nitrobenzol umkrystallisiert; die Krystalle wurden mehrfach mit Alkohol ausgekocht.

0.2984 g Sbst.: 0.8678 g CO₂, 0.0784 g H₂O.

C₃₀H₁₄O₆. Ber. C 79.29, H 3.08. Gef. C 79.31, H 2.92.

b) Darstellung durch Reduktion des Triphthaloylbenzols: Der gemäß Dtsch. Reichs-Pat. 353221, Beisp. 1, durch Reduktion des gelben Kondensationsproduktes erhaltene grüne Farbstoff erwies sich in Farbe, Krystallform, Verhalten gegen Salpetersäure und färberischen Eigenschaften als identisch mit dem unmittelbar aus Naphthochinon gewonnenen Produkt.

c) Diacetylderivat des Anhydrochinhydrins: 5 g aus Nitrobenzol umkrystallisiertes Anhydrochinhydrin wurden in 200 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1 ccm konz. Schwefelsäure 10 Min. gekocht, die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol gewaschen, getrocknet und 2-mal aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt blieb bei 325° konstant (unt. Zers.). Aus der Lösung in konz. Schwefelsäure fiel beim Verdünnen mit Wasser das Anhydrochinhydrin wieder aus.

0.3400 g Sbst.: 0.9414 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

C₃₄H₁₈O₇. Ber. C 75.8, H 3.3. Gef. C 75.5, H 3.2.

d) Di-*o*-chlorbenzoat des Anhydrochinhydrins: 10 g Anhydrochinhydrin wurden mit 200 ccm *o*-Chlorbenzoylchlorid zum Sieden erhitzt, wobei die Substanz mit rubinroter Farbe in Lösung ging, und 5 Min. im schwachen Sieden erhalten. Dann wurde abgekühlt und mit 500 ccm Methanol verdünnt. Nach 24 Stdn. wurden die ausgeschiedenen roten Nadeln (16 g) abgesaugt und 3-mal aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 317°.

0.2567 g Sbst.: 0.6784 g CO₂, 0.0674 g H₂O. — 0.2628 g Sbst.: 0.1043 g AgCl.

C₄₄H₂₀O₇Cl₂. Ber. C 72.25, H 2.74, Cl 9.72. Gef. C 72.07, H 2.91, Cl 9.81.

e) Tetra-*o*-chlorbenzoat des Dihydro-anhydro-chinhydrins: 10 g Anhydrochinhydrin wurden mit 20 g Hydrosulfit, 40 ccm 36-proz. Natronlauge und 1500 ccm Wasser unter Erhitzen gelöst und im Wasserstoffstrom filtriert. Das Filtrat wurde unter kräftigem Rühren mit

70 g *o*-Chlorbenzoylchlorid, dann mit 50 ccm 36-proz. Natronlauge, 30 g *o*-Chlorbenzoylchlorid und nochmals 50 ccm Natronlauge versetzt. Der gelbbraune Niederschlag wurde mit Hydrosulfitlösung in der Reibschale nachgewaschen, nach dem Trocknen bei 90° mit 300 ccm Benzol ausgekocht, 4-mal aus *o*-Dichlorbenzol umkrystallisiert und 3-mal mit Benzol ausgekocht. Farblose Prismen, am Licht dunkel werdend. Schmp. 325—330° nach Sintern.

$C_{58}H_{28}O_9Cl_4$. Ber. C 68.92, H 2.77, Cl 14.04. Gef. C 69.0, H 2.7, Cl 14.25.

3) Kohlenwasserstoff aus dem Triphthaloylbenzol.

a) 5 g Triphthaloylbenzol wurden mit 250 g Zinkstaub gemischt und bei beginnender Rotglut im Wasserstoff-Strom erhitzt. Das an den kälteren Teilen des Rohres krystallinisch angeschmolzene Sublimat lieferte aus Xylol schwach gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 388° (korr.).

b) Bei analoger Behandlung (etwa 400°) wurden aus dem Anhydrochinhydron farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 387° erhalten (korr.).

c) 6 g Anhydrochinhydron wurden mit 25 ccm 48-proz. Jodwasserstoffsäure 8 Stdn. auf 200° erhitzt. Aus dem mit Wasser gewaschenen Reaktionsprodukt wurde beigemengtes Jod durch Bisulfit und unverändertes Anhydrochinhydron durch mehrmaliges Behandeln mit sodaalkalischer Hydrosulfitlösung entfernt. Zwecks Trennung von gefärbten, schwer löslichen Beimengungen wurde mehrere Male unter Zusatz von Tierkohle aus Anisol umkrystallisiert. Die zuletzt nur schwach rötliche Lösung fluorescierte hellblau. Schmp. 390°. Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt 392°, mit dem nach b) erhaltenen 390° (alles korr.). Die Unterschiede können in Anbetracht der hohen Temperatur durch Ablesefehler bedingt sein.

Analyse des nach c) erhaltenen Kohlenwasserstoffs:

0.3336 g Sbst.: 1.1664 g CO₂, 0.1800 g H₂O.

$C_{30}H_{18}$. Ber. C 95.2, H 4.8. Gef. C 95.3, H 4.81.

4) Mellitsäure⁸⁾.

4 × 2 g Triphthaloylbenzol wurden mit je 40 g 91-proz. Salpetersäure im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr kurz geöffnet und dann weitere 8 Stdn. auf 160—165° erhitzt. Dann wurde der gelblich weiße, krystallinische Niederschlag von der schwach gelben Flüssigkeit abgesaugt, 2-mal mit je 10 ccm 91-proz. Salpetersäure gewaschen, in wenig Wasser gelöst und die wäßrige Lösung nach dem Abfiltrieren von Spuren eines flockigen Rückstandes zur Trockne verdampft. Ausb. insgesamt 1.3 g schwach gelblicher Rückstand, der mit 10 ccm 20-proz. wäßr. Ammoniak verrieben, abgesaugt und mit 20-proz. Ammoniak gewaschen wurde, bis die Waschflüssigkeit nur noch schwach gelb ablief. Nach dem Auflösen in Wasser und Verdampfen zur Trockne wurde diese Operation wiederholt. Der Rückstand (0.4 g) wurde mit 10 ccm 10-proz. Salzsäure zur Trockne verdampft und mit etwa 150—200 ccm Äther angerieben. Die nach dem Abfiltrieren von Ungelöstem verdampfte ätherische Lösung hinterließ 0.1 g einer farblosen Substanz, die bei 300—302° unter Aufschäumen (im zugeschmolzenen Röhrchen) schmolz und ab 290° sinterte. Sie wurde in wenig

⁸⁾ Da keine ausreichenden experimentellen Unterlagen für diesen oxydativen Abbau des Triphthaloylbenzols mehr vorhanden waren, hat ihn Hr. Dr. Willy Braun im Alizarin-Laboratorium Ludwigshafen nochmals durchgeführt.

Wasser gelöst, mit 91-proz. Salpetersäure gefällt und nach Auflösen in Wasser und Verdampfen zur Trockne nochmals in Äther aufgenommen. Der Äther hinterließ beim Verdampfen 0.07 g einer farblosen Substanz, Schmp. 290—293° unter Aufschäumen.

7.125, 7.726 mg Stbst. (bei 100° im Vak. getrocknet): 11.030, 11.845 mg CO₂, 1.700, 1.812 mg H₂O.

C₁₂H₆O₁₂. Ber. C 42.2, H 1.76.
Gef. „ 42.20, 41.80, „ 2.66, 2.62 ⁹⁾.

Die Substanz wurde in wenig Wasser gelöst, mit 20-proz. Ammoniak versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand im Ölbad 4 Stdn. auf 160° erhitzt. Die durch Lösen in wenig Wasser und Filtrieren erhaltene Lösung erzeugte auf Zinkblech einen blauen festhaftenden Überzug, der mit Ammoniak oder Natronlauge violettrot wurde (Euchronreaktion der Mellitsäure).

5) Roter Körper aus Triphthaloylbenzol.

Die heiße, aus 20 g Triphthaloylbenzol, 100 ccm 36-proz. Natronlauge, 50 g Hydrosulfit und 1 l Wasser hergestellte, grünlich gelbe Küpe wurde auf dem Wasserbad mit Luft ausgeblasen. Dann filtrierte man heiß vom Ungelösten ab, wusch mit heißem Wasser, versetzte das bräunlich gelbe Filtrat, etwa 1500 ccm, mit 1500 ccm gesättigter Kochsalzlösung und 100 g festem Kochsalz und kochte auf. Die zunächst gallertartige Abscheidung ballte sich dabei zusammen; sie wurde heiß abgesaugt und mit 150 ccm kalter 20-proz. Kochsalzlösung gewaschen. Das so erhaltene bräunlich-rote Produkt wurde nun mit kaltem Wasser abgerieben, mit Salzsäure bis zur bleibend kongosauren Reaktion versetzt, abgesaugt und mit viel heißem Wasser sorgfältig gewaschen.

Ausb. 14 g eines blaustichig braunroten Pulvers. In konz. Schwefelsäure, Natronlauge und Ammoniak leicht löslich mit intensiv gelbbrauner, in Alkohol schwer mit orangebrauner Fluoreszenz; in Eisessig, Benzol und Nitrobenzol teilweise löslich mit blaustichig roter Farbe.

Oxydative Aufspaltung: 2 g des „roten Körpers“ wurden im Rohr mit 30 ccm 65-proz. Salpetersäure 4 Stdn. auf 160—165° erhitzt. Nach dem Erkalten waren 1.8 g Nadeln abgeschieden. Sie wurden aus kochendem Wasser umgelöst und schmolzen unter Aufschäumen bei 198°. Nach dem Wiedererstarren schmolz die Masse nunmehr bei 126° unter Sublimation langer feiner Nadeln. Es lag demnach praktisch reine Phthalsäure vor.

II. Teil. Von R. Pummerer, A. Pfaff und G. Riegelbauer.

Im Bereich der von uns schon früher untersuchten Verbindungen sind folgende Feststellungen neu gemacht worden. Die Molekulargewichtsbestimmung des Trinaphthylens (III) ist in Chlorbenzol nach der Siedemethode gelungen, und wenn die erhaltenen Depressionen auch klein sind (etwa 0.036°) wegen der geringen Löslichkeit, so sichern sie doch den Aufbau des Trinaphthylens aus 3 Naphthalinsystemen. Damit erhält das früher von uns beschriebene Trinaphthylenpikrat das einfachere Molekülverhältnis 1:1 statt 3:2¹⁰⁾.

⁹⁾ Bezüglich des zu hohen Wasserstoffwertes vergl. A. 428, 291 [1922], u. A. 414, 22ff. [1918].

¹⁰⁾ Auf diese Vereinfachung der Pikratformel bei der trimeren Auffassung hat auch schon E. Clar in seinem Brief hingewiesen.

Auch beim Hexahydro-triphthaloylbenzol-hexacetat konnten wir die Molekulargewichtsbestimmung in Chlorbenzol mit analogem Ergebnis durchführen und weiter die Eigenschaften des von Lüttringhaus und Fick früher dargestellten Hexahydro-triphthaloyl-hexa-*o*-chlorbenzoates bestätigen.

Die Reduktion des Triphthaloylbenzols mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor lieferte uns neuerdings einen weitgehend hydrierten Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung C 89.5, H 10.48, der sich aus der alten „Dinaphthylen“-Formel nicht ableiten läßt. Nach der neuen ergibt sich zwanglos seine Deutung als Tetrakosi-hydro-trinaphthylen (VIII), in dem nur der zentrale Benzolkern von der Hydrierung verschont geblieben ist.

Nachdem für das Triphthaloylbenzol jetzt die richtige Formel ermittelt ist, muß selbstverständlich auch die Deutung seiner alkalischen Spaltung (I. Mitteil. S. 2286) auf dieser neuen Grundlage versucht werden. Der dabei entstehende rote Körper spaltet beim trocknen Erhitzen oder beim Kochen in höhersiedenden Lösungsmitteln sehr leicht Phthalsäureanhydrid ab und wird weiter untersucht.

Das grüne Anhydro-chinhydron des Triphthaloylbenzols und seine Derivate lassen sich ebenfalls mit der trimeren Formel bestens erklären. Beim Trinaphthylen und Triphthaloylbenzol sowie dessen Hexahydro-Derivaten waren die prozentischen Zusammensetzungen, die sich nach der alten und neuen Formel errechneten, identisch. Bei der Bildung des grünen Anhydrochinhydrons aus den hydrierten Stufen des Triphthaloylbenzols ist das nicht mehr der Fall. Nach der alten Formel mußte die Wasserabspaltung zu einem Hydrochinon-äther (V) dimolekular formuliert werden, was von uns als „immerhin begreiflich, wenn auch merkwürdig“¹¹⁾ bezeichnet wurde. Nach der neuen Formulierung (VI oder VII) findet sie intramolekular unter Bildung eines Furanringes statt, wird also äußerst plausibel. Die C,H-Werte der alten und neuen Formulierung liegen — auch beim rotvioletten Diacetat des grünen Körpers — so nahe beisammen, daß unsere früher mitgeteilten Zahlen auf beide Formulierungen stimmen. Beim Di-*o*-chlorbenzoat (vergl. Tl. I) liegen die Chlorwerte immerhin so weit auseinander, daß den Ludwigshafener Chemikern die Entscheidung zugunsten der trimeren Formel möglich war. Wir können ihre Angaben darüber bestätigen und teilen auch unsere Analyse unten mit.

Beim alten Hexacetat, dem neuen Tetracetat der Leukoverbindung des grünen Körpers, in der die Furanbrücke erhalten bleibt, waren unsere C-Werte um 1.2% zu hoch für die alte Formel, ein Befund, dessen Erklärung durch die Annahme teilweiser Abspaltung von Essigsäureanhydrid beim Trocknen versucht wurde¹¹⁾. Tatsächlich stimmt die Mehrzahl unserer alten Werte vorzüglich auf die neue Formel. Die Zusammensetzung des Leukotetracetats wurde noch durch einige weitere Bestimmungen kontrolliert. Auch wurden die Acetylbestimmungen des violetten Diacetats wie des Leukotetracetats mit der nach K. Maurer verbesserten Halbmikro-Methode von Kuhn und Roth revidiert und einer Korrektur bedürftig befunden.

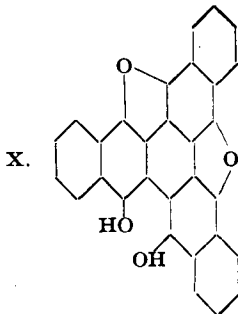
Damit ist die völlige Übereinstimmung mit dem Ludwigshafener Ergebnis auch hier hergestellt, nach dem bei der Leuko-

¹¹⁾ I. Mitteil., S. 2294 Anm.

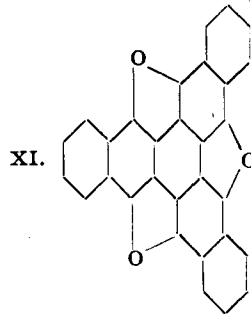
verbindung des grünen Körpers 4 *o*-Chlorbenzoyl-Reste einzuführen sind. Wir selbst haben diese Angabe, die der Bildung unseres Leuko-tetracetats entspricht, nicht mehr nachgeprüft.

Verschiedene Wege der Polymerisation bzw. Kondensation des Naphthochinons.

Nachdem aus dem Hexahydro-triphthaloylbenzol so leicht 1 Mol. Wasser unter Bildung eines Furanringes (s. o.) abgespalten wird, sollte man eigentlich erwarten, unter Abspaltung von 2 oder 3 Mol. Wasser auch auf die Verbindungen X bzw. XI zu stoßen, das „Dioxy-dioxydo-trinaphthylen“ und das „Trioxydo-trinaphthylen“. Erdtmann hat durch Kondens-



Dioxy-dioxydo-trinaphthylen von Erdtmann
(als Acetat gefaßt, dort aber in den *o*-Stellungen
der OH-Gruppen offen formuliert)



Trioxydo-trinaphthylen
von Erdtmann

sation von Naphthochinon mit Naphthohydrochinon in starker Schwefelsäure zwei Verbindungen erhalten, deren einer er Formel XI zuschreibt, während sich die andere durch den Mehrgehalt von 2 H-Atomen von X unterscheidet¹²⁾. Bei Erdtmann fehlt die dritte Dinaphthylbindung in den *o*-Stellen der beiden Hydroxylgruppen, eine Frage, die durch C,H-Analyse nicht entscheidbar ist. Er stützt seine Formeln durch die Analogie eines in der Benzolreihe studierten Reaktionsverlaufs, ohne daß Molekulargewichtsbestimmungen möglich gewesen wären. Die Gewinnbarkeit und die Eigenschaften der Erdtmannschen Verbindungen können wir bestätigen, aber unsere Versuche, von ihnen aus zum Triphthaloylbenzol zu kommen oder umgekehrt, hatten bisher keinen Erfolg, während sich das grüne Anhydrochinhydrone durch Salpetersäure leicht wieder in Triphthaloylbenzol verwandeln läßt¹³⁾.

Die Trioxydo-Verbindung konnten wir übrigens auch durch Kondensation von Naphthochinon-(1.4) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Chlorbenzol erhalten¹⁴⁾, wie das gleichzeitig von Marschalk in Nitrobenzol beschrieben worden ist¹⁵⁾. Das Erdtmannsche Verfahren scheint das reinere Produkt zu geben. Die Trioxydo-Verbindung ist fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, auch in siedendem Chinolin, was wir bei Derivaten des Trinaphthylens bisher nirgends angetroffen haben. Allerdings verringert auch der eine Oxydring im Leuko-tetracetat des Anhydrochinhydrone die Löslichkeit bedeutend gegenüber

¹²⁾ Proceed. Roy. Soc. London [A], **143**, 231 [1933]. ¹³⁾ s. I. Mitteil., S. 2285.

¹⁴⁾ Dissertat. G. Riegelbauer, Erlangen, Januar 1938, nur im Einreichungsexemplar aufgenommen.

¹⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [5] **5**, 304 [1938].

dem Leukohexacetat des Triphthaloylbenzols. Jedenfalls wäre es sehr wünschenswert, die Konstitution der Trioxydoverbindung noch irgendwie einwandfrei zu sichern.

Bei der in Pyridin durchgeführten Polymerisation des Naphthochinon entstehen offenbar die Salze von Hydroverbindungen des Dinaphthyl-dichinon und des Triphthaloylbenzols als Zwischenprodukte, die keine Neigung zur Wasserabspaltung unter Bildung von Furanringen haben und vom Luftsauerstoff oder überschüssigem Chinon in das betreffende Di- bzw. Trichinon übergeführt werden. Daß Dinaphthyl-dichinon mit Naphthochinon im Sinn einer Diensynthese (vergl. Tl. I, Schluß) leicht weiterreagieren könnte, sollte man annehmen. Eine solche Umsetzung ist uns aber noch nicht gelungen, da in Pyridin mit etwas Eisessig nur das angewandte Naphthochinon in Triphthaloylbenzol verwandelt wurde. Man wird vielleicht noch mildere Bedingungen suchen müssen, wo letzteres unterbleibt. Die Weiterkondensation von Di-naphthyl-dichinon allein zum Triphthaloylbenzol (I. Mitteil., S. 2289 d) ist uns neuerdings nicht mehr gelungen, so daß möglicherweise Verunreinigungen des Pyridins dabei eine Rolle spielen.

Beschreibung der Versuche zu Teil II.

1) Trinaphthylen-(2.3). Trinaphtho-benzol (IV).

Durch Zinkstaubdestillation des „Dinaphthylendichinons-(2.3)“ hatten wir das „Dinaphthylen-(2.3)“ erhalten. Bei Wiederholung der Darstellung wurden in mehreren Ansätzen — diesmal aus einem Bombenrohr — aus 11 g Triphthaloyl-benzol 2.3 g rohes Trinaphthylen (20.9% d. Th.) erhalten. Nach wiederholtem Umkrystallisieren zuerst aus Xylol, dann aus Chlorbenzol unter Zusatz von Tierkohle und Bleicherde (Frankonit), farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 392° (korr.) (Cu-Block im zugeschmolzenen Röhrchen). Konz. Schwefelsäure löst heiß mit gelber Farbe. Die Xylol-Lösung zeigt schwache blauviolette Fluoreszenz, die unter der U.-V.-Lampe sehr deutlich wird. Eine weitere Analyse bestätigte die früher angegebene Zusammensetzung: Ferner wurde jetzt in Chlorbenzol eine Mikro-Molekulargewichtsbestimmung (Sdp. n. Rieche) ausgeführt, die den Aufbau aus drei Naphthalinkernen bestätigte.

3.752 mg Sbst.: 13.083 mg CO₂, 1.655 mg H₂O. — 15.155, 14.945 mg Sbst. in 4 ccm Chlorbenzol (K = 4080): — Δ = 0.035, 0.036°.

C₃₀H₁₈. Ber. C 95.21, H 4.79, Mol.-Gew. 378.44.

Gef. „ 95.10, „ 4.94. „ 399.5, 383.

Die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffes nach Lüttringhaus und Fick mit Jodwasserstoffsäure ist uns ebenfalls gelungen. Wir fanden den Schmp. 388° (korr.), nach der V. Sublimation 392°, Mischprobe mit dem obigen Kohlenwasserstoff 392°. Der rötliche Stich der Lösung des nach Lüttringhaus und Fick gewonnenen Kohlenwasserstoffes läßt sich nur chromatographisch mit Al₂O₃ wegnehmen.

Pikrat des Trinaphthylens: Das Pikrat des „Dinaphthylens“ wurde in der I. Mitteil. als aus 3 Mol. Dinaphthylen + 2 Mol. Pikrinsäure aufgebaut betrachtet. Nachdem der Kohlenwasserstoff jetzt als Trinaphthylen erkannt ist, wird das Molverhältnis zu Pikrinsäure sehr einfach, nämlich 1 : 1. Eine Veränderung der Prozentzahlen tritt nicht ein, da in beiden Fällen auf 6 Naphthalinsysteme 2 Pikrinsäuremoleküle kommen.

C₃₀H₁₈ + C₆H₂(NO₂)₂OH (607.54). Ber. C 71.17, H 3.48.

Gef. „ 70.94, 71.02, „ 3.75, 3.68 (vergl. S. 2290).

2) Tetrakosi-hydro-trinaphthylen.

1 g Triphthaloylbenzol lieferte mit 10 ccm Jodwasserstoff ($d_{1.95}$) und 1 g rotem Phosphor 48 Stdn. im Bombenrohr bei 200° 0.42 g eines grauweißen Stoffs, der mit Wasser gewaschen und so lange im Soxhlet mit Äther extrahiert wurde, bis dieser farblos ablief (etwa 4 Stdn.). Das so vorgereinigte Produkt wurde durch 3-maliges Auskochen mit Xylol von leichter löslichen Stoffen befreit. Die unlösliche Hauptmenge wurde so lange abwechselnd aus Xylol und Chlorbenzol (unter Zusatz von Tierkohle) umkrystallisiert, bis der Schmp. $360\text{--}362^{\circ}$ (unkorr., Kupferblock, nach Sintern) erreicht und das mikroskopische Aussehen einheitlich war. Aus Xylol 6-seitige gelbstichige, flache Krystalle, die Lösungen sind gelblich und fluorescieren grün. Bei der Sublimation (25 mm) lange derbe, schwach gelbliche Nadeln, umkrystallisiert wieder 6-seitige flache Krystalle. Die gelbliche Färbung, die auch durch Tierkohle nicht zu entfernen war, dürfte, wenn die angenommene Formel VIII richtig ist, bei der Farblosigkeit des Trinaphthylens selbst (s. d.) auf einer Verunreinigung beruhen, und es soll versucht werden, sie u. U. noch chromatographisch abzutrennen.

4.435 mg Sbst.: 14.568 mg CO_2 , 4.155 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}$. Ber. C 89.55, H 10.45. Gef. C 89.58, H 10.48.

Aus den Xylolmutterlaugen (s. o.) der ersten Auskochung wurden zwei Körper isoliert, von denen der eine, farblose Büschel, bei 323° , der andere, Nadeln, bei 343° schmolz, beide nach Sintern. Der zweite fluoresciert schwach, der erste nur unter der Quarzlampe. Zur Analyse, vollkommenen Reinigung und näheren Beschreibung reichten die Mengen nicht aus.

3) Hexacetat des Hexahydro-triphthaloyl-benzols.

Diese Verbindung wurde in der I. Mitteil. als Tetracetat des Tetrahydro-dinaphthylen-dichinons (= Tetra-acetoxy-dinaphthylens, S. 2290) bezeichnet, das dieselbe procentische Zusammensetzung, aber nur $\frac{2}{3}$ des Molekulargewichts hat. Zur Entscheidung haben wir in siedendem Chlorbenzol auch hier eine Mikro-Molekulargewichtsbestimmung durchführen können, wenn auch die Löslichkeit nur knapp genügte:

22.045 mg Sbst. in 4 ccm Chlorbenzol ($K = 4080$); $\Delta = 0.026^{\circ}$.

$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_{12}$. Mol.-Gew. Ber. 726.65. Gef. 782.

Zur Verwendung kam dabei ein rein weißes, aus Benzol umkrystallisiertes Präparat:

4.758 mg Sbst.: 11.972 mg CO_2 , 1.900 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{CH}_3\text{CO})_6$ (726.65). Ber. C 69.42, H 4.16. Gef. C 68.62, H 4.47.

Die Kohlenstoffwerte des Hexacetats liegen meist etwas zu niedrig, wenn man im Vak. bei 80° trocknet. Bei höheren Temperaturen tritt leichte Gelbfärbung ein. Die Substanz scheint hartnäckig etwas Eisessig festzuhalten, was bei noch tieferen Trockentemperaturen mehrere Procente C zu wenig ergeben kann. Das Hexacetat + $\frac{1}{2}$ Mol. Essigsäure (Mol.-Gew. 756.67) würde C 68.25, H 4.28 und Acetyl 36.98 verlangen, während die Acetylzahl des reinen Hexacetats bei 35.54 liegt. Unsere frühere Acetylbestimmung (S. 2290) hatte 35.81% ergeben. Eine jetzt bei einem anderen Präparat unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen (s. u. 6a) wiederholte Bestimmung ergab 36.43.

4) Hexa-chlorbenzoat des Hexahydro-triphthaloyl-benzols.

Die Verbindung entsteht mit den von Lüttringhaus und Fick (Tl. I) beschriebenen Eigenschaften bei der Behandlung der Küpe des Triphthaloyl-benzols mit *o*-Chlorbenzoylchlorid.

1 g Triphthaloylbenzol wurde mit 2 ccm 20-proz. Sodalösung fein angerieben, mit einer Lösung von 5 g Hyposulfit in 100 ccm 20-proz. Soda heiß verküpt, abgekühlt und unter Stickstoff in eine Stöpselflasche übergedrückt, in die man bei 0° aus einem Tropftrichter allmählich 15 ccm *o* Chlor-benzoylchlorid zutropfen ließ. Nach üblicher Aufarbeitung kristallisierte das Hexachlorbenzoat aus Xylol in kaum gelbstichigen Blättchen vom Zers.-Pkt. 270—272° (unkorr.). Xylol löst heiß ziemlich leicht, kalt sehr schwer, Benzol heiß schwer, kalt sehr schwer.

4.988 mg Sbst.: 12.190 mg CO₂, 1.408 mg H₂O.

C₃₀H₁₂O₆(C₆H₄ClCO)₆ (1305.74). Ber. C 66.23, H 2.78. Gef. C 66.51, H 3.15.

5) Grünes Anhydro-chinhydrin des Triphthaloyl-benzols (VI od. VII).

Im folgenden sind die für die alten und neuen Formeln berechneten Analysenwerte des Anhydrochinhydrins, seiner rotvioletten Diacylverbindungen und seines Leuko-tetracetats mit den gefundenen Werten zusammengestellt.

a) Anhydrochinhydrin:

C₄₀H₁₈O₇ (610.54; alte F.). Ber. C 78.69,

H 2.97.

C₃₀H₁₄O₆ (454.41; neue F.). Ber. C 79.29,

H 3.11.

Gef. ,, 78.75, 79.13, 79.36, ,, 3.25, 3.17, 3.28 (vergl. I. Mittel.).

b) Diacetyl-Derivat des Anhydro-chinhydrins (vergl. I. Mittel.).

Der 2. C,H-Wert und die Acetylzahl wurden mit einer neu dargestellten Substanz bestimmt, letztere mit der K. Maurerschen Verbesserung der Kuhn-Rothschen Halbmikro-Methode (s. u.).

4.710 mg Sbst.: 13.120 mg CO₂, 1.510 mg H₂O. — 25.54, 29.058 mg Sbst. verbr.

2.745, 3.20 ccm *n*₃₀-NaOH.

C₄₀H₁₆O₇(CH₃CO)₂ (694.61 alte F.). Ber. C 76.08,

H 3.19,

2 CH₃CO 12.4.

C₃₀H₁₂O₆(CH₃CO)₂ (538.48 neue F.). Ber. C 75.83,

H 3.37,

2 CH₃CO 15.99.

Gef. ,, 76.05, 75.97, ,, 3.41, 3.59, ,, 16.29, 16.69.

c) Di-*o*-chlorbenzoyl-Derivat des Anhydrochinhydrins (vergl. I. Tl.).

4.905 mg Sbst.: 13.059 mg CO₂, 1.330 mg H₂O. — 0.1689 g Sbst.: 0.0664 g AgCl.

C₄₀H₁₆O₇(C₆H₄ClCO)₂ (887.64; alte F.). Ber. C 73.06, H 2.72, Cl 7.99.

C₃₀H₁₂O₆(C₆H₄ClCO)₂ (731.51; neue F.). Ber. C 72.24, H 2.76, Cl 9.69.

Gef. ,, 72.61, ,, 2.97, ,, 9.72.

Aus Xylol oder Pyridin, das heiß sehr leicht, kalt mäßig löst, kristallisiert die Verbindung in rotvioletten Nadeln. Schmp. 316° (unkorr.).

d) Leukotetracetat des grünen Anhydrochinhydrins. Obwohl schon die Mehrzahl der alten Bestimmungen (C 73.11, 73.23; H 4.08, 4.09) vorzüglich auf die neue Formel stimmt, wurden noch 3 Bestimmungen und 2 Halbmikro-Acetylbestimmungen wie unter b) ausgeführt.

4.782, 4.755, 4.809 mg Sbst.: 12.844, 12.713, 12.950 mg CO₂, 1.745, 1.680, 1.695 mg H₂O. — 28.75, 22.00 mg Sbst. verbr. 5.04, 3.92 ccm *n*₃₀-NaOH.

C₄₀H₁₆O₇(CH₃CO)₄ (866.79; alte F.).

Ber. C 72.05,

H 3.95,

CH₃CO 29.80.

C₃₀H₁₂O₆(CH₃CO)₄ (624.57; neue F.).

Ber. C 73.07,

H 3.87,

CH₃CO 27.56.

Gef. ,, 73.25, 72.89, 73.44, ,, 4.08, 3.95, 3.94, Acetyl 26.53, 27.01.

Die Substanzen 1 und 2 waren aus Chlorbenzol, 3 aus Eisessig umkrystallisiert.

Die alte Acetylbestimmung hatte einen Wert von 29.99 Acetyl ergeben und uns irreführt, wie auch jene beim Diacetat 6b. Andere Erfahrungen zeigten uns, daß die Halbmikromethode von Kuhn-Roth bei manchen Substanzen ziemlich schwankende Werte geben kann. Wir sind daher Hrn. Prof. Kurt Maurer, Rostock, sehr zu Dank verbunden für die Mitteilung, daß man bei der Methode besser übereinstimmende Werte erhält, wenn man ein Ölbad zur Beheizung der Schwefelsäure benutzt und in diese zum ruhigeren Sieden noch Platintetraeder eingibt.

III. Teil. Von R. Pummerer und A. Pfaff.

Das „Triphthaloylbenzol“ von Scholl, Wanka und Dehnert¹⁶⁾
(vorläuf. Mitteil.).

Die Darstellung des eigelben Körpers, der sich von dem aus Naphthochinon mit Pyridin gebildeten schon durch die tiefere Farbe unterscheidet, erfolgte nach der Angabe der Autoren aus 2,3-Dichlor-naphthochinon durch Erhitzen mit Kupferpulver, wobei die Ausbeute äußerst gering ist, etwa 1—1.5%. Die Verwendung von Verdünnungsmitteln, wie Nitrobenzol, verbesserte die Ausbeute nicht.

Die Eigenschaften der Verbindung, die sich im Hochvakuum bei 310° bis 320° zu schönen eigelben Krystallen sublimieren läßt, sind die von den Autoren beschriebenen. Sie sublimiert viel rascher und in besseren Krystallen als das wirkliche Triphthaloylbenzol und ist leichter als dieses in heißem Pyridin und Chlorbenzol löslich. Die grüne Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure bleibt gleichmäßig durch alle Reinigungsphasen erhalten, ist also der Substanz zum Unterschied von Triphthaloylbenzol, das sich bräunlich-gelb löst, durchaus eigentümlich, tritt aber nur in sehr verdünnter Lösung rein auf. Konzentriertere sind grünbraun.

4.150, 4.852 mg Sbst.: 11.652, 13.639 mg CO₂, 1.080, 1.231 mg H₂O.

C₃₀H₁₄O₈ (Triphthaloylbenzol). Ber. C 76.92, H 2.58.

C₃₀H₁₄O₈ (Di-2-naphthochinonyl-naphthochinon).

Ber. C 76.59, H 2.766. Gef. C 76.57, 76.66, H 2.91, 2.84.

Die Scholl'schen Analysenwerte lagen bei C 72.26¹⁷⁾ und 76.32, bei H 2.83 und 2.81. Alle 4 H-Werte liegen also zwischen 2.81 und 2.91, und im ganzen stimmen die Analysen besser auf C₃₀H₁₄O₈.

Reduzierende Acetylierung des Scholl'schen Körpers: Unter genau denselben Bedingungen, wo Triphthaloylbenzol in das Hexacetat des Hexahydroprodukts übergeht (s. II. Tl.), entsteht aus dem Scholl'schen Körper ein anderes Produkt, dessen Analysenzahlen auf die Aufnahme von nur 4 Wasserstoffatomen bzw. 4 Acetylgruppen hindeuten.

Versuch: 70 mg des Scholl'schen Körpers wurden in 5 ccm (über KOH getrocknetem) Pyridin aufgenommen und dann mit 2 ccm Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen Eisessig versetzt. Dazu wurden während des 1½-stdg. Siedens 800 mg Zinkstaub eingetragen. Dabei ging die Substanz völlig mit hellgelber Farbe in Lösung, gegen Ende wurde die Farbe orangegelb, nach dem Abkühlen braun. Nach dem Abfiltrieren von Zinkstaub in der Hitze wurde mit 50 ccm Eisessig verdünnt, und man ließ in 50 ccm Eiswasser einlaufen. Der abzentrifugierte Niederschlag wurde im Vak. getrocknet,

¹⁶⁾ a. a. O.

¹⁷⁾ Fehler im Original, soll heißen 76.26.

dann aus Chlorbenzol und Essigsäureanhydrid umkrystallisiert: gelbe Stäbchen, die im zugeschmolzenen Röhrchen in dem auf 310° vorgeheizten Kupferblock sich bei 325° dunkel färben und schmelzen. Ihre gelbe Lösung fluoresziert im Quecksilberlicht stark violettblau, anders als das Leukohexacetat des Triphthaloylbenzols.

4.916 mg Sbst.: 12.775 mg CO₂, 1.700 mg H₂O.

C₃₀H₁₈O₈(CH₃CO)₄ (640.65). Ber. C 71.25, H 3.75.

Tetrahydro-tetracetat des Gef. „, 70.87, „, 3.87.

Triphthaloylbenzols bzw.

eines Isomeren.

Für das Hexahydro-hexacetat des Triphthaloylbenzols berechnen sich C 66.67, H 3.70, für ein Dihydro-diacetat C 73.64, H 3.25. Die nähere Untersuchung der Verbindung steht wegen Materialmangels noch aus.

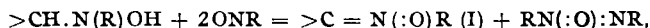
425. Fritz Kröhnke: Über Nitrone, II. Mittel.*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

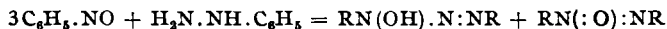
(Teilweise vorgetragen in d. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 14. Februar 1938; eingegangen am 7. November 1938.)

Aromatische Nitrosoverbindungen können mit reaktionsfähigen Methylengruppen auf dreierlei Art reagieren: der gewöhnliche Fall ist die Bildung eines Azomethins, wobei man eine Zwischenverbindung mit >CH.N(R)OH anzunehmen hat.

In bestimmten Fällen kann außerdem ein zweites Molekül der Nitrosoverbindung dieses Zwischenprodukt zum Nitron (I)¹⁾ dehydrieren:



wobei es selbst mit einem dritten Mol. Nitrosobenzol in die Azoxyverbindung übergeht. Vergleichbar mit diesem Vorgang ist die Einwirkung von Nitrosobenzol auf Phenylhydrazin²⁾, die nicht zum Diazoaminobenzol, sondern nach der Gleichung:



zum *N*-Oxy-diazoaminobenzol führt. Zum Eintritt der Dehydrierungsreaktion ist, soweit sich bisher übersehen läßt, das Vorliegen einer Gruppe

*) I. Mittel. (mit E. Börner): „Über α -Keto-aldoimtrone und eine neue Bildungsweise von α -Keto-aldehyden“, B. **69**, 2006 [1936].

¹⁾ Safrol usw.: A. Angeli u. L. Alessandri, C. **1910** II, 302; **1915** I, 1210; Olefine: L. Alessandri, C. **1924** II, 1082; 9-Methyl-acridin: A. Kaufmann u. Mitarb., B. **45**, 1736 [1912]; vergl. dazu E. Bergmann, Journ. chem. Soc. London **1937**, 1628; 3.3-Diphenyl-hydrindon-(1): A. Schönberg u. R. Michaelis, Journ. chem. Soc. London **1937**, 627; Fluoren und 2.7-Dibrom-fluoren: E. Bergmann, Journ. chem. Soc. London **1937**, 1628; Chinone: W. Gündel u. R. Pummerer, A. **529**, 11 [1937]; vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 563968 in Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. XIX₂, 2199. 3-Phenyl-indanon (1): P. Pfeiffer u. H. de Waal, A. **520**, 185 [1935]; P. Pfeiffer u. E. Milz, B. **71**, 272 [1938], am Indanon-(1).

²⁾ E. Bamberger, A. **420**, 137 [1920]; B. **26**, 484 [1893]; **32**, 3554 [1899]; **33**, 3508 [1900].