

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

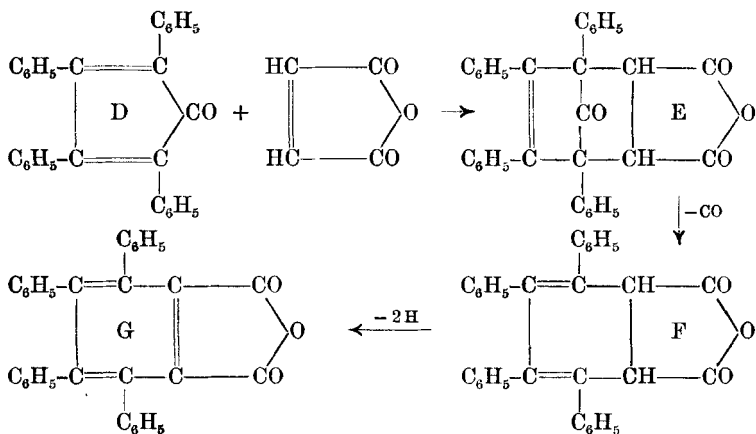
Maleinsäureaddukte an Phencyclon

[Heteropolare, XXVIII¹⁾]

Von W. Dilthey, I. ter Horst und A. Schaefer

(Eingegangen am 7. Januar 1937)

Mit vergleichsweise großer Leichtigkeit geht, wie W. Dilthey, W. Schommer und O. Trösken²⁾ gezeigt haben, Tetracyclon D mit Maleinsäureanhydrid eine Diels-Aldersche Diensynthese ein unter Bildung von Endocarbonyl-tetraphenyl-dihydrophthalsäure-anhydrid E, welches stufenweise zunächst durch CO-Entbindung bei 130—140° z. B. in siedendem Chlorbenzol in Tetraphenyl-dihydrophthalsäure-anhydrid F und dann bei höherer

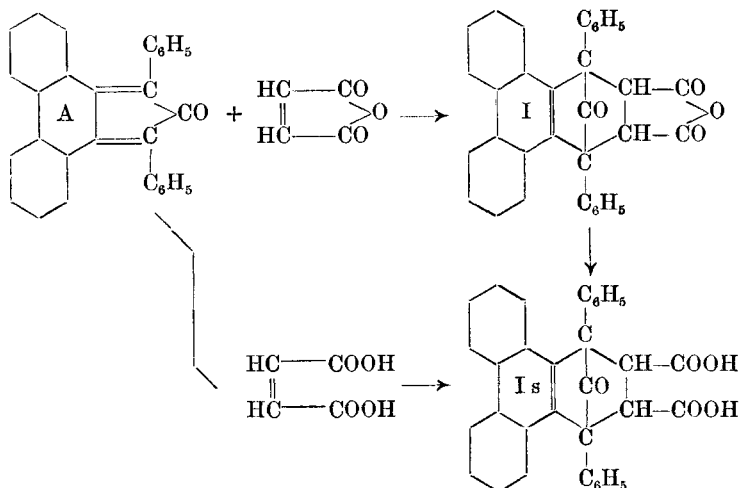


Temperatur durch Dehydrierung, am besten durch dehydrierende Mittel, in Tetraphenyl-phthalsäure-anhydrid G (Tetralid) übergeführt werden kann.

¹⁾ Heteropolare, XXVII, dies. Journ. (2) 143, 189 (1935).

²⁾ Ber. 66, 1627 (1933).

Ganz dieselbe Reaktion gibt auch das aus Dibenzylketon und Phenanthrenchinon leicht erhältliche Phencyclon A¹⁾ mit Maleinsäureanhydrid. Es entsteht zuerst das Endocarbonyl-4,5-(*o,o'*-biphenylen)-3,6-diphenyl-1,2-dihydrophthalsäureanhydrid I, und zwar am besten bei der Temperatur des siedenden Chlorbenzols (132°), wobei aber zu bemerken ist, daß diese Addition ohne Lösungsmittel bereits bei 100° oder sogar in siedendem Benzol (80°) leicht vorgenommen werden kann (in diesen Fällen ist aber längeres Erhitzen notwendig).



Das Anhydrid I kann mit 50%igem alkoholischem Alkali zum Alkalisalz der Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-phthalsäure Is verseift werden, eine Säure, die auch durch Erhitzen von Phencyclon mit Maleinsäure in Chlorbenzol zu erhalten ist. Es ist klar, daß die so erhaltene Säure vom Schmp. 277 bis 278° die *cis*-Form darstellen muß, während durch Addition von Fumarsäure die *trans*-Form zu erwarten wäre. Allein es zeigte sich, daß Fumarsäure sich wesentlich schwerer addiert und, beim Versuch die Reaktion zu erzwingen, schließlich das bei 287° schmelzende Anhydrid, also der Maleinsäureabkömmling, entsteht. Es ist zu vermuten, daß bei länger anhaltendem Erhitzen in Chlorbenzol die Überführung von Fumarsäure in

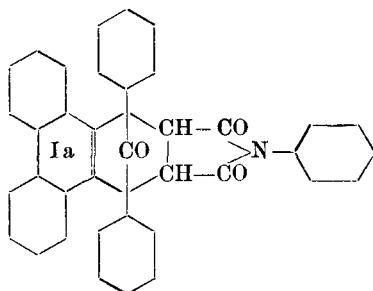
¹⁾ Vgl. W. Dilthey, J. terHorst u. W. Schommer, dies. Journ. (2) 143, 189 (1935).

Maleinsäureanhydrid erfolgt, und daß dieses dann die Dien-synthese eingeht. Aber auch die nachträgliche Anhydrisierung ist möglich. Erhitzt man nämlich Phencyclon zu lange mit Maleinsäure in Chlorbenzol, so erhält man ebenfalls das bei 287° schmelzende Anhydrid.

Bei der Verseifung des Anhydrids I mit alkoholischem Alkali wird neben dem Hauptprodukt vom Schmp. 276—277° in ganz geringer Menge eine zweite Säure erhalten, die den viel tieferen Schmp. 215° aufweist. Es wurde anfangs daran gedacht, diese möchte die mögliche *trans*-Form vorstellen, und es ist auch durchaus nicht von der Hand zu weisen, daß dies so ist. Die Säure Schmp. 215° hat aber eine Molekel H₂O mehr als die Säure Schmp. 276°, entspricht also der Formel C₃₃H₂₄O₆ anstatt C₃₃H₂₂O₅. Diese H₂O-Molekel hat der Säure nicht genommen werden können, wie auch die Rückverwandlung in das Anhydrid nicht möglich war. Sonderbarerweise läßt sich die tiefer schmelzende Säure auch nicht in die vom Schmp. 276° umwandeln, während letztere durch Lösen in wäßrigem Alkali und Ausfällen mit HCl glatt in die Säure Schmp. 215° übergeführt werden kann.

Als Beweis für die Existenz beider Säuren, besonders aber der vom Schmp. 215°, kann außerdem noch die Tatsache dienen, daß durch Verseifung des Anhydrids mit wäßrigem Alkali nur letztere erhalten wird. Eine Formel für die Säure Schmp. 215° aufzustellen ist noch nicht möglich.

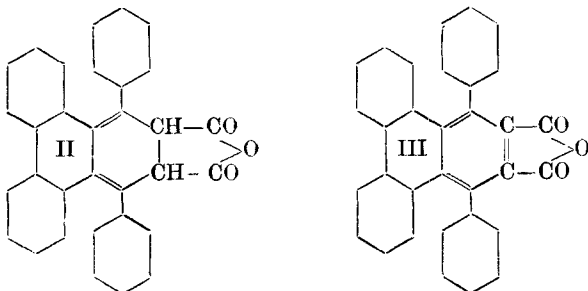
Im übrigen erweist sich die Endocarbonylverbindung als recht beständig. Man kann sie z. B. durch Erhitzen mit Anilin in das Anilid Ia überführen, also ohne daß eine CO-Entbindung



eintritt. Entsprechende Umsetzungen gelangen mit p-Toluidin, p-Aminodiphenyl und p-Aminodimethylanilin, während mit

p-Nitranilin, Benzidin und anderen keine reinen Produkte erhalten werden konnten. Es handelte sich dabei um Reaktionspartner, die entweder einen relativ hohen Schmelzpunkt besitzen, oder solche, deren Aminowasserstoffe weniger beweglich erscheinen. In diesen Fällen trat dann meist eine nachweisbare CO-Abspaltung ein, außerdem mußte verschiedentlich auf weitere Veränderungen, wie z. B. Dehydrierung geschlossen werden.

Dieselben Schwierigkeiten treten auf bei der Darstellung des 3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-1,2-dihydrophthalsäureanhydrids II.



In der Reihe des Tetracyclons findet, ausgehend von der Endocarbonylverbindung E, durch Erhitzen in Chlorbenzol die CO-Abspaltung zu F ohne weiteres statt. Bei dem vom Phencyclon sich ableitenden Anhydrid I stößt man dabei auf die schon erwähnten unerwünschten Veränderungen, da es hierbei nämlich zur Entfernung des CO einer erhöhten Temperatur von mindestens 210—220° bedarf, bei welcher auch schon die Wasserstoffabspaltung beginnt.

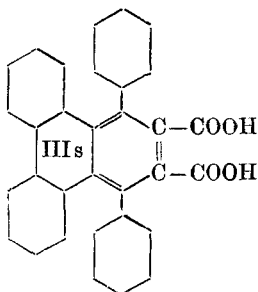
Aus diesem Grund gelingt es nur schwer, die Dihydroverbindung II in reinem Zustand zu fassen. Man konnte zwar dieses Anhydrid durch 30-stündiges Erhitzen des Endocarbonylproduktes I in siedendem Naphthalin erhalten, doch ist der Schmp. 298—300° nicht besonders scharf. Tiefer siedende Lösungsmittel bewirkten keine Veränderung der Endocarbonylverbindung, während in Nitrobenzol gleichzeitig Dehydrierung zum 3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-phthalsäureanhydrid III eintrat. Bei der Darstellung dieses Anhydrids auf dem beschriebenen Wege muß zwar das Auftreten des Dihydroanhydrids II als Zwischenprodukt angenommen werden,

aber es ließ sich trotz mehrerer Proben, die alle 2 Stunden entnommen wurden, nicht rein erhalten.

Die Schmelze des Endocarbonylprodukts I liefert ebenfalls kein reines Produkt. Das Schmelzgut gibt zwar, wenn es nach Zusatz von Schwefel oder Selen weiter erhitzt wird, H_2S ab, ein Zeichen, daß der Dihydrokörper II vorhanden ist, aber es ist jedenfalls auch schon das dehydrierte Produkt III zugegen, wie an den verschiedenen Krystallformen erkannt werden kann.

Das Diphenyl-biphenylen-dihydrophthalsäure-anhydrid II konnte wegen der geringen Menge und des zweifelhaften Reinheitsgrades nicht weiter untersucht werden.

Das Diphenyl-biphenylen-phthalsäureanhydrid III (Phenphthalid) läßt sich mit alkoholischem Alkali zu der entsprechenden Dicarbonsäure III_s verseifen. Außerdem setzt es

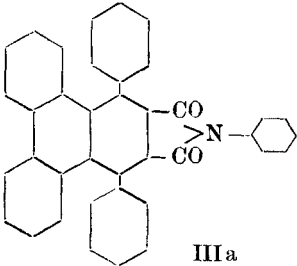
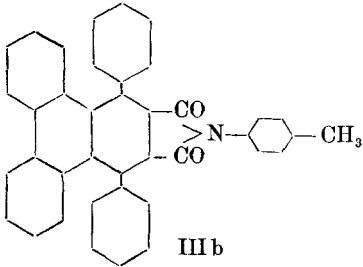
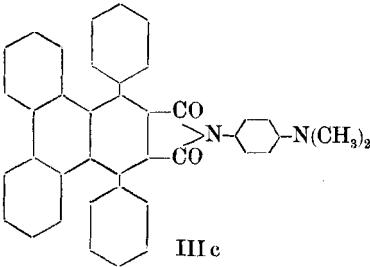
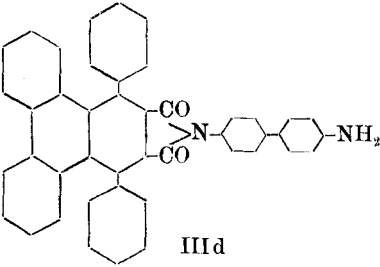


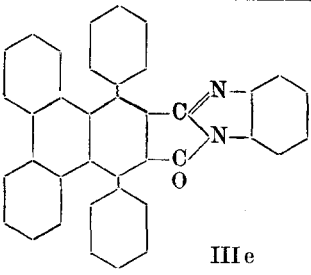
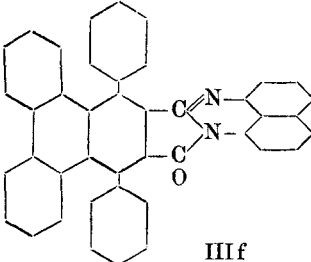
sich leicht um mit Anilin, p-Toluidin, p-Aminodimethylanilin, Benzidin, o-Phenylendiamin und 1,8-Naphthylendiamin. Die erhaltenen Produkte zeigen mehr oder weniger starke Färbung und verdienen deshalb einiges Interesse.

In der folgenden Tabelle sind sie nach der Intensität der Farbe geordnet. Der eigentliche Grundkörper, das Diphenyl-biphenylenphthalimid konnte leider nicht rein erhalten werden; das Rohprodukt, das zwischen 335 und 340° schmilzt, zeigt orangerote Halochromie.

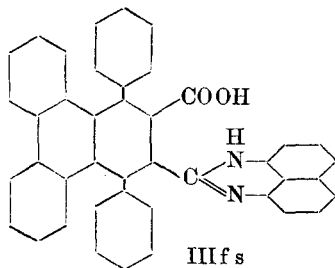
Der Schmelzpunktabfall Anilid-Toluidid tritt auch in der Reihe der Endocarbonylverbindungen auf.

Besonderes Interesse verdient das tiefrote Diphenyl-biphenylen-phthaloperinon (III_f), das durch Kondensation des Anhydrids III mit 1,8-Naphthylendiamin erhalten wurde und sich durch Farbe und Echtheit auszeichnet. Nachdem wir es zunächst durch Zusammenschmelzen dargestellt hatten, wurde

	Schmp.	Eigen- farbe	Lösungs- farbe in Benzol	Farbe in konz. H ₂ SO ₄
 <p>III a</p>	358°	schwach gelb	schwach gelb	schwach gelb, bei starker Erwärmg. orange- gelb
 <p>III b</p>	341°	schwach gelb	schwach gelb	orange- rot
 <p>III c</p>	338°	orange	orange	rot
 <p>III d</p>	361°	gelbgrün	gelb	schwach orange

	Schmp.	Eigen- farbe	Lösungs- farbe in Benzol	Farbe in konz. H ₂ SO ₄
 <p style="text-align: center;">IIIe</p>	312°	leuchtend gelb	gelb	leuchtend rot
 <p style="text-align: center;">IIIf</p>	319°	rot	rot	tiefrot

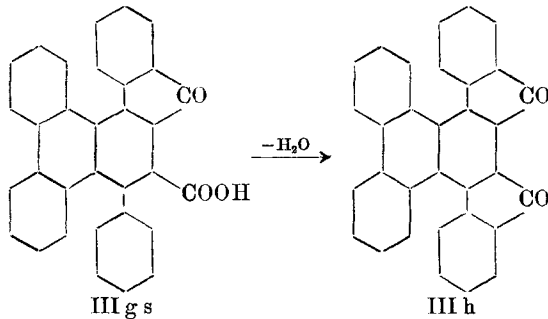
die Darstellung später nach dem Verfahren von F. Sachs¹⁾ in der Phthalsäure-Reihe abgeändert. Durch Kondensation in Toluol erhielt man ein hellerfarbiges Produkt, das keinen eigenen Schmelzpunkt besitzt, sondern beim Erhitzen eine tiefere Farbe annimmt und bei 319°, also der Schmelztemperatur des Perinons, schmilzt. Es handelt sich dabei um die 3,6-Diphenyl-4,5-biphenylen-perimidyl-2-o-benzoesäure (IIIfs), die durch einen zweiten Ringschluß, indem die



¹⁾ Ann. Chem. 365, 53 ff. (1909).

Carboxylgruppe mit dem Imidwasserstoff unter Bildung eines 5-Rings Wasser abgespalten, das Perinon (III f) bildet.

Wie schon in der Reihe der Tetraphenylphthalsäure¹⁾ gezeigt wurde, wird die Reaktionsfähigkeit der Carboxylgruppen durch die Häufung der Phenylkerne stark herabgesetzt, was sich beispielsweise an der erschwerten Esterifizierung erkennen läßt. Dagegen zeigt sich eine große intramolekulare Reaktionsfähigkeit, indem die Carboxylgruppen unter Einwirkung von AlCl_3 , PCl_5 usw. mit den benachbarten Phenylkernen Wasser abgespalten unter Bildung einer Fluorenon-monocarbonsäure III g bzw. eines Difluorenon III h.



Die Fluorenonmonocarbonsäure III g s löst sich kaum in verdünnten Alkalien, das Difluorenon überhaupt nicht. Ein weiterer Unterschied besteht in der Farbe, die bei letzterem wesentlich tiefer ist. Auffallend ist, daß der zweite Ringschluß von III g s zu III h nur sehr schwer, erst durch Schmelzen des Anhydrids bzw. der Fluorenonmonocarbonsäure mit AlCl_3 , verläuft.

Versuche

3,6-Endocarbonyl-3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-1,2-dihydrophthalsäureanhydrid

durch Diensynthese aus Phencyclon + Maleinsäureanhydrid (Formel I).

Die Darstellung dieses Anhydrids kann nach verschiedenen Methoden vorgenommen werden:

1. Durch Erhitzen der beiden Komponenten auf etwa 100° ²⁾.

¹⁾ W. Dilthey, J. Thewalt u. O. Trösken, Ber. 67, 1959 (1934).

²⁾ Vgl. J. ter Horst, Diss. Bonn 1934.

2. Durch Erhitzen in Benzol am Rückflußkühler. Die grüne Farbe verschwindet nach einigen Stunden, und man erhält ein schwach grün gefärbtes Produkt, das durch Waschen mit Methylalkohol fast farblos wird. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt zwischen 281 und 284°.

3. Am besten nimmt man die Umsetzung in Chlorbenzol vor. 5,7 g Phencyclon werden mit 1,5 g Maleinsäureanhydrid solange in Chlorbenzol erhitzt, bis die grüne Farbe völlig verschwunden ist; dann wird erkalten gelassen, filtriert und gut mit Methylalkohol gewaschen. Das Rohprodukt schmilzt meistens bei 286° und kann ungereinigt zu weiteren Umsetzungen verwendet werden. — Zur Reinigung nimmt man in viel Benzol auf und fällt vorsichtig mit Benzin. Das reine Produkt schmilzt bei 286—287° unter starker Gasentwicklung und Grünfärbung. Mit konz. Schwefelsäure tritt keine Färbung ein.

0,1907 g Subst.: 0,5766 g CO₂, 0,0722 g H₂O.

C₃₃H₂₀O₄ Ber. C 82,47 H 4,20 Gef. C 82,46 H 4,24

3,6-Endocarbonyl-3,6-diphenyl-4,5-biphenylen-1,2-dihydrophthalsäure (Formel I s)

1. Durch Verseifung des Anhydrids mit alkoholischem Alkali: Man löst das Anhydrid I in viel 50% iger, alkoholischer Kalilauge und läßt in die siedende gelbe Lösung unter stetigem Schütteln konz. HCl eintropfen. Dabei verschwindet die gelbe Farbe, und es scheidet sich ein farbloser Körper in großen Flocken ab. Nach dem Erkalten, bei dem sich die Flocken zusammenballen, und einigem Absitzen wird filtriert und gut mit Wasser ausgewaschen. Man kocht das erhaltene getrocknete Rohprodukt zunächst mit Benzol aus, wodurch ein geringer Teil gelöst wird, und nimmt dann die Hauptmenge in Toluol auf. Nach hinreichendem Einengen scheidet sich ein schön kristallines Produkt ab, das bei 276—277° unter Gasentwicklung schmilzt.

Der Körper ist in konz. H₂SO₄ in der Kälte unlöslich; beim Erhitzen tritt Gelbfärbung ein. Die Löslichkeit in Alkohol ist sehr groß. Durch Wasser kann der Körper wieder ausgefällt werden.

Aus dem oben erwähnten Benzolauszug scheidet sich ein Produkt ab, das aus Benzol umkristallisiert bei 214—215°

unter Gasentwicklung schmilzt. Es zeigt gelbe Halochromie, die beim Erwärmen in Weinrot übergeht, und ist in Alkohol sowie in Alkohol + Alkali löslich. Beim Liegen am Licht, besonders aber an der Luft, tritt bald Gelbfärbung ein. Diese Säure wird in nahezu quantitativer Ausbeute durch Verseifung des Anhydrids I mit wäßriger Kalilauge erhalten. Sie ist ein Umwandlungsprodukt der Säure vom Schmp. 276°, denn diese geht nach Lösen in wäßriger Lauge und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure in jene über, kann aber rückwärts aus jener nicht zurückerhalten werden. Der Analyse zufolge lagert sich an die Säure (Schmp. 276°) Wasser an; in welcher Form dies erfolgt, konnte noch nicht ermittelt werden, auch war es nicht möglich, das Wasser durch Erhitzen wieder zu entfernen.

2. Durch Addition von Maleinsäure an Phencyclon: 3 g Phencyclon werden mit 1 g Maleinsäure gut gemischt und in Chlorbenzol zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit ist eine schwache Aufhellung der zunächst tiefgrünen Farbe zu erkennen, während sich gleichzeitig an der Wandung des Gefäßes ein helles Produkt abscheidet. Nach insgesamt 20 Minuten langem Kochen ist die Reaktion beendet. Man läßt erkalten, filtriert und wäscht mit Methylalkohol. Das erhaltene, oft direkt krystalline Produkt schmilzt bei 276° unter starker Gasentwicklung. Durch Umkrystallisieren aus Toluol steigt der Schmelzpunkt auf 277—278°. Das Produkt zeigt mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie; in der Hitze tritt nur eine ganz schwache Gelbfärbung ein. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch Verseifung von Anhydrid I mit alkoholischem Alkali erhaltenen Produkt zeigt keine Depression. Ausbeute 3,7 g.

0,1976 g Subst.: 0,5749 g CO₂, 0,0798 g H₂O.

C₃₃H₂₂O₅ Ber. C 79,49 H 4,45 Gef. C 79,35 H 4,52

Erhitzt man Phencyclon + Maleinsäure zu lange in Chlorbenzol oder einem anderen hochsiedenden Lösungsmittel, so erhält man durch Wasserabspaltung statt der Säure das bei 287° schmelzende Anhydrid!

3. Analog dem Versuch mit Maleinsäure wurden 3 g Phencyclon mit 1 g Fumarsäure in Chlorbenzol erhitzt. Hier geht die Reaktion wesentlich langsamer vonstatten, und erst nach 5-stündigem Sieden ist ein helleres Produkt erkennbar.

Nach dem Erkalten wurden 100 ccm Methylalkohol zugesetzt und 10 Stunden stehen gelassen. Danach hatte sich ein schwach gelb gefärbtes Produkt abgesetzt, das in Benzol aufgenommen wurde. Nach Zugabe von Ligroin schied sich ein farbloser Körper ab, der bei 286° schmolz und sich mit dem schon beschriebenen Anhydrid identisch erwies.

Entsprechende Versuche in tiefer siedenden Lösungsmitteln führten in Toluol nach 36 und in Benzol nach 50 Stunden zu dem gleichen Endprodukt.

Bei dem langen Erhitzen findet also eine Wasserabspaltung statt, verbunden mit der Umlagerung von Fumarsäure in Maleinsäureanhydrid, und erst dann tritt die Addition ein.

3,6-Endocarbonyl-3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-1,2-dihydrophthalsäure-anilid (Formel Ia)

3 g Anhydrid I werden mit einem Überschuß frisch destillierten Anilins langsam erhitzt, wobei zwischen 120 und 130° eine klare Lösung entsteht. Bei beginnendem Sieden wird das Erhitzen abgebrochen, da die Endocarbonylverbindung leicht zerstörbar ist. Man läßt erkalten, wobei sich ein fast farbloses kristallines Produkt vom Schmp. 292° abscheidet. Aus dem Filtrat läßt sich mittels Methylalkohols noch eine größere Menge des Körpers, allerdings in weniger reiner Form, abscheiden. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol zeigen beide Teile den Schmp. 293—294°. Mit konz. H₂SO₄ tritt keine Färbung ein. Ausbeute 90%.

0,2054 g Subst.: 0,6372 g CO₂, 0,0854 g H₂O. — 0,1454 g Subst.: 3,25 ccm N (24°, 756 mm).

C ₃₉ H ₂₅ O ₃ N	Ber. C 84,3	H 4,5	N 2,5
	Gef. „ 84,6	„ 4,6	„ 2,55

3,6-Endocarbonyl-3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-dihydrophthalsäure-toluidid (Entsprechend Formel Ia)

Man erhitzt 3 g Anhydrid I mit 3 g p-Toluidin in CO₂-Atmosphäre langsam auf 180°, wodurch eine grünlich braune Schmelze entsteht, die beim Erkalten zu einer blättrigen Masse erstarrt. Diese wird pulverisiert, zur Entfernung überschüssigen Toluidins mit Methanol ausgekocht, und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Durch Zugabe von Methanol scheiden

sich schön ausgebildete farblose Kristalle ab, die nach nochmaligem Umlösen konstant bei 270—271° unter Gasentwicklung schmelzen, nachdem bei 266° eine Gelbfärbung einsetzte. Das Produkt ist in kalter H_2SO_4 konz. unlöslich; beim Erwärmen tritt bald Braunfärbung ein. Ausbeute: 89%.

3,073 mg Subst.: 0,074 ccm N_2 (25°, 753 mm).

$C_{40}H_{27}O_3N$ Ber. N 2,46 Gef. N 2,7

Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-dihydro-phthalsäure-(p-amino-dimethyl)-anilid

Gleiche Mengen Anhydrid I und p-Aminodimethylanilin wurden 2 Stunden lang bei etwa 100° gehalten, die entstandene rotbraune Masse erkalten gelassen, der gebildete Brei mit Methanol verrührt und das flockige Produkt nach einigem Absitzen filtriert. Danach war der Körper noch violett gefärbt. Nachdem der Rückstand zur Entfernung des überschüssigen Amins bzw. seiner Zersetzungsprodukte mit Alkohol ausgekocht war, wurde das nun wesentlich heller gefärbte Rohprodukt aus Benzol umkrystallisiert. Es schieden sich quadratische Plättchen ab, die zwischen 296 und 298° schmelzen.

Der Körper behielt trotz mehrmaligen Umkrystallisierens einen schwach violetten Stich, der vielleicht auf Oxydationsprodukte des Amins zurückzuführen ist. Es handelt sich jedoch nur um Oberflächenfarbe; die Färbung ist in Benzol und anderen Lösungsmitteln kaum zu erkennen. In kalter Schwefelsäure unlöslich, zeigt das Produkt beim Erwärmen eine schwache Gelbfärbung.

2,792 mg Subst.: 0,124 ccm N_2 (24°, 753 mm).

$C_{41}H_{30}O_3N_2$ Ber. N 4,7 Gef. N 5,05

Endocarbonyl-3,6-diphenyl-4,5-biphenylen-dihydro-phthalsäure-(p-phenyl)-anilid

2 g Anhydrid I werden mit 5 g p-Aminodiphenyl auf etwa 100° erwärmt. Schon nach kurzer Zeit, nachdem das Amin geschmolzen ist (49°), erhält man einen gelb-braunen Brei, in dem zunächst noch Spuren des farblosen Anhydrids zu erkennen sind. Nach 1 Stunde ist das gesamte Anhydrid umgesetzt, und es bleibt eine festere homogene Masse. Wird diese mit Methylalkohol verrührt, so erhält man fast farblose

Flocken, die in Benzol aufgenommen werden. Nach starkem Einengen und Zusatz einiger Tropfen hoch siedenden Ligroins scheidet sich nach einigem Stehen ein farbloses Produkt ab, das bei 273° unter Gasentwicklung schmilzt. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper erst beim Erwärmen unter schwacher Gelbfärbung. In ungereinigtem Zustand verfärbt sich das Produkt bei längerem Stehen an der Luft.

5,212 mg Subst.: 16,365 mg CO₂, 2,250 mg H₂O. — 3,22 mg Subst.: 0,070 ccm N (25°, 755 mm).

C ₄₅ H ₂₉ O ₂ N	Ber.	C 85,55	H 4,63	N 2,22
	Gef.	„ 85,63	„ 4,83	„ 2,47

Es wurde versucht, durch Einleiten von NH₃ in das geschmolzene Anhydrid I dessen Imid herzustellen, doch gelang es nicht, ein reines Produkt zu erhalten. Ebenso verhielt es sich bei anderen Schmelzversuchen, die vorgenommen wurden mit:

1,8-Naphthylen-diamin, o-Phenylendiamin, 1-Amino-7-naphthol, Benzidin, p-Amino-phenol, p-Nitranilin, p-Amino-benzoesäure.

Bei all diesen Versuchen erhält man stets Gemische, da das Anhydrid beim Schmelzen nicht nur die Endocarbonylgruppe verliert, sondern scheinbar auch noch andere Veränderungen erleidet. Bei verschiedenen Ansätzen mit gleichen Reaktionspartnern und genauer Innehaltung von Temperatur usw. wurden Produkte erhalten, die Schmelzpunktsunterschiede bis zu 15° zeigten.

3,6-Diphenyl-4,5-biphenylen-dihydro-phthal-säureanhydrid (Formel II)

Dieses Anhydrid konnte nicht durch Erhitzen von Anhydrid I im Schmelzfluß erhalten werden, auch wenn dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur nicht über 290° kam, da neben der lebhaften CO-Entwicklung auch Wasserstoff abgespalten wurde unter Bildung des nachher beschriebenen Anhydrids III.

Auch durch Erhitzen von Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-dihydrophthalsäureanhydrid in Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol trat keine Veränderung ein.

Schließlich gelang die Darstellung durch 30-stündiges Kochen von 3 g Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-dihydro-

phthalsäureanhydrid in 10 g Naphthalin. Nachdem letzteres mittels Äthers entfernt war, wurde das gelbe Produkt aus Benzol umkrystallisiert, wodurch man einen schwach gelb gefärbten Körper erhielt vom Schmp. 298—300°.

Das Produkt zeigt mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie. — Es löst sich in Ammoniak + wenig Alkohol ziemlich leicht; durch Zusatz von Essigsäure, nicht aber durch Wasser, tritt Fällung ein.

4,750 mg Subst.: 14,840 mg CO₂, 2,060 mg H₂O.

C₃₂H₂₀O₃ Ber. C 84,96 H 4,43 Gef. C 85,21 H 4,85

3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-phthalsäureanhydrid (Formel III)

1. Die Darstellung dieses Anhydrids wurde zunächst durch einfaches Schmelzen von Anhydrid I (Schmp. 287°) versucht, indem dieses im Salzbad zum Schmelzen gebracht und schließlich die Temperatur nach beendigter Gasentwicklung auf 300—310° gesteigert wurde. Das erkaltete braune Schmelzprodukt ließ sich aus Benzol umkrystallisieren, lieferte aber kein reines einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch von Platten und Nadeln. — Letztere wurden als Anhydrid I erkannt. — Nach nochmaligem Erhitzen auf 320° wurde dann in schlechter Ausbeute ein reines, gelb gefärbtes Produkt erhalten, das bei 347° schmolz.

2. Eine Schwefelschmelze von Anhydrid I bei 300—320° bis zur Beendigung der H₂S-Entwicklung, Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und Umkrystallisieren aus Benzol lieferte denselben Körper in geringerer Ausbeute.

3. Als gute Methode erwies sich Erhitzen von Phencyclon mit der berechneten Menge Maleinsäureanhydrid in Nitrobenzol. Der an anderer Stelle erwähnte Umsatz des Ketons mit diesem Lösungsmittel ist hier nicht zu befürchten, da das Anhydrid I schon bei Temperaturen unter 100° sehr bald gebildet wird. Das zunächst entstehende Anhydrid I löst sich bei weiterem Erhitzen, während die Lösung eine dunklere Farbe annimmt. Nach längerem Erhitzen — (3 g Phencyclon mußten z. B. 10 Stunden gekocht werden) — läßt man erkalten und versetzt mit viel Methylalkohol. Das zunächst noch schwach grün gefärbte Rohprodukt wird, bei größeren Mengen

zweckmäßig in einem Soxhlet, mit Benzol ausgezogen, wodurch man ein gelbes Produkt vom Schmp. 348—350° in schönen quadratischen Plättchen erhält. Mit konz. Schwefelsäure zeigt sich nach längerem Stehen oder schwachem Erwärmen eine geringe Rotfärbung, die mit der Zeit intensiver wird. Ausbeute: bis zu 90%.

4,893 mg Subst.: 15,345 mg CO₂, 1,780 mg H₂O.

C₃₂H₁₈O₃ Ber. C 85,3 H 4,0 Gef. C 85,53 H 4,07

Es ist anzunehmen, daß bei dieser letzten Methode als Zwischenprodukt das Diphenyl-biphenylen-dihydro-phthalsäureanhydrid gebildet wird, doch konnte es trotz mehrerer Proben bei verschiedenen Ansätzen nie ganz rein erhalten werden.

Neben diesen drei gefaßten Anhydriden muß noch ein viertes möglich sein, das Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-phthalsäureanhydrid, das wir durch Erhitzen von Anhydrid I mit AlCl₃ in Benzol zu erhalten versuchten. Trotz verschiedener Ansätze mit 2, 3, 5 und 7 Mol. AlCl₃ trat keine Veränderung ein, und man erhielt stets das Ausgangsanhydrid zurück.

3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-phthalsäure (Formel IIIs)

2 g Diphenyl-biphenylen-phthalsäureanhydrid wurden in der nötigen Menge alkoholischen Natrons durch Erhitzen gelöst. Durch Zugabe von konz. HCl zu der siedenden Lösung konnte die Säure in farblosen Flocken ausgefällt werden. Nach dem Trocknen wurde in Benzol aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich schwach gelbe, grobe Krystalle ab, die beim Erhitzen auf 330—335° zu zerfließen beginnen, indem sich die Säure zum Anhydrid dehydratisiert. Mit konz. Schwefelsäure tritt im Gegensatz zum Anhydrid sofort eine Rotfärbung ein, die bei längerem Stehen intensiver wird.

Die Säure ist in Alkali + wenig Alkohol leicht löslich und kann mit Mineralsäuren — nicht mit Wasser — wieder ausgefällt werden.

0,1342 g Subst.: 0,4027 g CO₂, 0,0516 g H₂O.

C₃₂H₂₀O₄ Ber. C 82,0 H 4,3 Gef. C 81,84 H 4,3

3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-phthalanilid
(Formel IIIa)

Die Darstellung gelingt sehr gut durch Erhitzen des Anhydrids in der doppelten Menge Anilin bis zur klaren Lösung. Wird dann das überschüssige Amin abdestilliert, so scheidet sich beim Erkalten ein gelber Körper ab. Zur völligen Abscheidung versetzt man mit viel Methanol und läßt einige Stunden stehen. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Methylalkohol wird getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert, wodurch man ein gelbes bei 358° schmelzendes Produkt erhält, das mit konz. H₂SO₄ eine Rotfärbung gibt. Ausbeute 95%.

4,776 mg Subst.: 15,230 mg CO₂, 1,92 mg H₂O. — 3,452 mg Subst.: 0,086 ccm N (24°, 767 mm).

C ₂₈ H ₂₃ O ₂ N	Ber. C 86,83	H 4,4	N 2,7
	Gef. „ 86,97	„ 4,5	„ 2,9

3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-phthalsäuretoluid
(Formel IIIb)

2 g Diphenyl-biphenylen-phthalsäureanhydrid wurden mit 5 g p-Toluidin im Ölbad unter Rückfluß erhitzt und solange im Sieden (Sdp. 218°) gehalten, bis eine klare Lösung vorlag. Der Überschuß an Amin ist nötig, da sich das Anhydrid nur sehr schwer löst. Nach dem Erkalten der tiefbraunen Lösung wurde die entstandene feste Masse pulverisiert, zur Entfernung des überschüssigen Toluidins mit Alkohol aufgeköcht, heiß filtriert, und der Rückstand aus viel Benzol oder Toluol umkrystallisiert. Die erhaltenen kleinen Krystalle sind von schwach gelber Farbe und schmelzen bei 341° unter Braunfärbung. Das Produkt zeigt eine schwach rötliche Halochromie, die beim Stehen tiefer wird.

2,810 mg Subst.: 0,069 ccm N (25,5°, 743 mm).

C ₂₈ H ₂₅ O ₂ N	Ber. N 2,6	Gef. N 2,75
--	------------	-------------

Kondensation von Diphenyl-biphenylen-phthalsäureanhydrid mit p-Amino-dimethylanilin (Formel IIIc)

Erhitzt man 2 g des Anhydrids III mit derselben Menge Amin unter CO₂-Atmosphäre zum Sieden, so erhält man eine rote Schmelze, die beim Erkalten in einen dicken Brei übergeht. Dieser wird zur Entfernung überschüssigenamins mit

Alkohol aufgekocht. In der Hitze filtriert bleibt ein gelber Rückstand, der, aus Benzol mehrmals umkrystallisiert, schön ausgebildete gelbe Nadeln liefert, die bei 338° unter Rotfärbung schmelzen. Die gelben Nadeln zeigen mit Schwefelsäure eine tiefrote Halochromie. Ausbeute $82\frac{0}{100}$.

0,1632 g Subst.: 7,3 ccm N (24° , 758 mm).

$C_{40}H_{28}O_2N_2$ Ber. N 4,9 Gef. N 5,1

Das Produkt ist wesentlich tieferfarbig als das entsprechende Anilid.

Kondensation von Diphenyl-biphenylen-phthalsäureanhydrid mit Benzidin (Formel III d)

2 g Anhydrid III werden mit 1 g Benzidin im Salzbad unter Einleiten von CO_2 erhitzt. Bei 240° beginnt eine Reaktion, ohne daß ein ausgesprochenes Schmelzen zu beobachten ist. Bei 270° , nach etwa 20 Minuten, ist keine Reaktion mehr zu erkennen. — Es wurde noch bis auf 350° weiter erhitzt. Das gelbgrüne Produkt wird mit Alkohol ausgekocht und nach dem Trocknen in viel Benzol aufgenommen. Nach einigen Stunden scheiden sich gelbgrüne Krystalle ab, deren Schmelzpunkt nach 2-maligem Umkrystallisieren bei 360 — 361° konstant bleibt. Mit konz. H_2SO_4 tritt beim Stehen eine Rotfärbung ein.

0,1927 g Subst.: 8,1 ccm N (23° , 756 mm).

$C_{14}H_{28}O_2N_2$ Ber. N 4,55 Gef. N 4,8

Kondensation von Diphenyl-o,o'-biphenylen-phthalsäureanhydrid mit o-Phenylendiamin (Formel III e)

Man erhitzt ein Gemisch von 3 g Anhydrid III mit 1 g o-Phenylendiamin in CO_2 -Atmosphäre langsam bis auf 300 bis 310° , dann beginnt die Reaktion, wobei eine starke Wasserdampfentwicklung sowie Braunfärbung zu beobachten ist. Die entstandene Schmelze wird noch 10 Minuten auf 350° erhitzt. Aus Benzol erhält man leuchtend gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 312° . Mit konz. Schwefelsäure gibt der Körper eine hellrote Halochromie, die beim Erwärmen etwas tiefer wird. Gießt man die rote Lösung in Wasser, so scheidet sich das ursprüngliche Produkt in gelben Flocken ab. Ausbeute nahezu quantitativ.

0,1821 g Subst.: 8,4 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{38}H_{22}ON_2$ Ber. N 5,36 Gef. N 5,25

3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-phthaloperinon
durch Kondensation von Diphenyl-biphenylen-phthalsäureanhydrid mit 1,8-Naphthylen-diamin (Formel III f).

Zur Darstellung des Perinons werden die beiden Komponenten unter Einleiten von CO_2 im Salzbad zum Schmelzen erhitzt, das bei 250° beginnt. Zwischen 270 und 280° hört die Wasserabspaltung auf, und die tiefrote Schmelze erstarrt zu einer festen Masse, die dann beim Weitererhitzen (15 Min.) zwischen 300 und 320° wieder flüssig wird. Aus Benzol erhält man ein schön krystallines, rotes Produkt, das bei 319° schmilzt. Mit konz. H_2SO_4 tritt Rotfärbung ein; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheiden sich rote Flocken ab. Ausbeute: fast quantitativ.

Erhitzt man zu hoch und zu rasch, so wird die Ausbeute auf Grund starker Schmierbildung erheblich verringert.

5,159 mg Subst.: 16,625 mg CO_2 , 2,050 mg H_2O . — 3,333 mg Subst.: 0,140 ccm N (24°, 767 mm).

$C_{42}H_{24}ON_2$ Ber. C 88,1 H 4,2 N 4,8
Gef. „ 87,9 „ 4,4 „ 4,8

Bei dieser Darstellung kann man als Zwischenprodukt eine Säure beobachten, die jedenfalls der von F. Sachs¹⁾ beobachteten Perimidylbenzoesäure entspricht (Formel III fs). Sie ist weniger tieffarbig als das Perinon und läßt sich auch durch die Aufspaltung mit starken Säuren erhalten. Beim Schmelzen geht sie in das Perinon über. Auf die Isolierung wurde verzichtet.

Versuche, in der Reihe des Anhydrids (I) mit peri-Naphthyldiamin Endocarbonylperinone zu erhalten, mißlingen.

2-Phenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-fluorenoncarbonsäure (Formel III g s)

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man das Diphenyl-biphenylen-phthalsäureanhydrid in Benzol, gibt zur Lösung 6 Mol $AlCl_3$ und erhitzt noch 20 Minuten unter Rückfluß auf

¹⁾ a. a. O.

dem Wasserbad. Dabei nimmt die Lösung eine violettrote Farbe an. Man gießt in Wasser, vertreibt das Benzol durch Wasserdampf, filtriert und kocht den orangeroten Rückstand — die violette Färbung verschwindet bei der Destillation — zur Entfernung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit verd. HCl aus. Nach gründlichem Waschen mit heißem Wasser wird getrocknet und in Benzol aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich gut ausgebildete orangerote Krystalle vom Schmp. 312° ab. Mit konz. Schwefelsäure tritt eine Violett färbung ein, die sehr bald in Weinrot übergeht. Das Produkt löst sich in heißem Alkohol mit orange gelber Farbe. Ausbeute 70% .

0,097 g Subst.: 0,304 g CO_2 , 0,0368 g H_2O .

$\text{C}_{33}\text{H}_{18}\text{O}_3$ Ber. C 85,3 H 4,0 Gef. C 85,47 H 4,25

Ein Versuch mit nur 3 Mol AlCl_3 gab zwar eine rotbraune Lösung, die bei der Wasserdampfdestillation wesentlich heller wurde und schließlich zu einem gelben Rückstand führte, der aber im wesentlichen Ausgangsmaterial war.

Der Ringschluß des zweiten Carboxyls kann mit viel Aluminiumchlorid durchgeführt werden und ergibt mit nur mäßiger Ausbeute ein tief rotes Difuorenon, dessen Schmelzpunkt gegen 321° liegt. Die nähere Untersuchung wurde vorläufig zurückgestellt.

Der I. G. Farbenindustrie, Werk Hoechst, danken wir für die Überlassung von Materialien.