

Zur Kenntnis der substituierten Benzoylbenzoesäuren

Von

Dr. Alice Hofmann

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1915)

Wie vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium von O. Halla¹ gefunden wurde, läßt sich die Kondensation alkylsubstituierter Benzole mit Phthalsäureanhydrid sehr viel leichter ausführen als die des Benzols selbst. So wird aus einem Gemisch von Benzol und Toluol, auch bei großem Überschuß an Benzol, fast ausschließlich Toluylbenzoesäure erhalten. Schon früher hatten Bistrzycky und Schepper² Hemipinsäureanhydrid mit Anisol und Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Benzol zu Trimethoxybenzoylbenzoesäure kondensieren können. Ähnlich fanden später Scholl und Neovius,³ daß die Einführung zweier Phthalsäurereste in das Diphenyl selbst auf große Schwierigkeiten stößt, während diese Reaktion bei den Ditoluyl⁴ ohne Schwierigkeit gelingt. Diese Befunde ist man gewöhnt, mit der größeren Reaktionsfähigkeit des durch positivierende Gruppen substituierten Benzolkerns zu erklären. Im Einklang damit steht die bekannte Tatsache, daß das eine negativierende Gruppe tragende Nitrobenzol bisher niemals zu einer Benzoylbenzoesäure

¹ Monatshefte für Chemie, *32*, 637 (1911).

² Berl. Ber., *41*, 3027 (1908).

³ Berl. Ber., *44*, 1075 (1911).

⁴ Scholl und Seer, Berl. Ber., *44*, 1091 (1911).

kondensiert werden konnte. Auch sonst ist die Verschweißung eines Phthalsäurerestes mit negativ substituiertem Benzol nur in Ausnahmefällen gelungen, so bei der Darstellung von *p*-Chlorbenzoylbenzoesäure nach dem D. R. P. 75288 (1894).

Wie Grete Egerer und Hans Meyer¹ gezeigt haben, läßt sich die Kondensation von 4-Chlorphthalsäureanhydrid mit Benzol und Chlorbenzol ohne Schwierigkeiten ausführen. Dagegen lieferte die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Phthalsäureanhydrid und *p*-Dichlorbenzol sehr geringe Ausbeuten.

Es war darum bemerkenswert, daß es trotzdem gelang, auch eine Trichlorbenzoylbenzoesäure, ausgehend von 4-Chlorphthalsäureanhydrid und *p*-Dichlorbenzol, zu erhalten, ebenso wie Jaroschy² gleichzeitig im selben Laboratorium durch Kondensation von 1,4-Dichlorphthalsäureanhydrid und Chlorbenzol ohne Schwierigkeiten zu einer isomeren Trichlorbenzoylbenzoesäure gelangte. Aus diesen Versuchen konnte man den Schluß ziehen, daß die halogensubstituierten Phthalsäureanhydride im Vergleich zur Stammsubstanz sich leichter mit negativ substituiertem Benzol kondensieren lassen würden. Wie meine Versuche zeigen, ist das tatsächlich der Fall.

So habe ich aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Chlorbenzol in sehr guter Ausbeute Pentachlorbenzoylbenzoesäure, mit Dichlorbenzol Hexachlorbenzoylbenzoesäure erhalten. Mit Tetrabromphthalsäureanhydrid und Brombenzol wurde ebenso ohne Schwierigkeit die Pentabrombenzoylbenzoesäure, mit Dibrombenzol Hexabrombenzoylbenzoesäure, mit Dichlorbenzol Tetrabrombenzoyldichlorbenzoesäure gewonnen. 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid und *p*-Dichlorbenzol lieferten Tetrachlorbenzoylbenzoesäure. Von all diesen Kondensationsprodukten lassen sich normale und Pseudoester gewinnen, die ganz die an den bereits bekannten Keton säureestern beobachteten Erscheinungen zeigen.

Die Kondensation dieser Benzoylbenzoesäuren mittels Schwefelsäure zu den entsprechenden Anthrachinonen stößt zum Teil auf Schwierigkeiten. Während das 1,4,5,8-Tetra-

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 69 (1913).

² Monatshefte für Chemie, 34, 1 (1913).

chloranthrachinon, das Pentachloranthrachinon und das Hexachloranthrachinon sich leicht bilden, sind die Ausbeuten aus den bromierten Säuren meist schlecht. Die Tetrabrombenzoyldichlorbenzoesäure in das entsprechende Anthrachinon überzuführen, gelang überhaupt nicht. Die Tetrabrombenzoylbenzoesäure läßt sich zwar in das Anthrachinon verwandeln, aber bei länger als einige Minuten währendem Erhitzen tritt gleichzeitig Sulfonierung ein. Die beim Tetrachlorbenzoylbenzoesäurechlorid von Hans Meyer¹ gefundene sterische Behinderung der Überführbarkeit des Chlorids in den Ester wurde wieder beobachtet. Doch gelang es in allen untersuchten Fällen, beide Reihen von Estern darzustellen.

Das wichtigste Ergebnis der vorliegenden Arbeit dürfte die Erkenntnis sein, daß auch unter Umständen nitrierte Benzole der Friedel-Crafts'schen Reaktion zugänglich sind. So konnte aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Nitrobenzol die entsprechende Tetrachlorbenzoylnitrobenzoesäure gewonnen werden. Das entsprechende Anthrachinon ließ sich allerdings nicht darstellen. Aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und *o*-Chlornitrobenzol wurden nur Spuren eines Kondensationsproduktes erhalten. Nitrodichlorbenzol und *m*-Dinitrobenzol konnten nicht zur Reaktion gebracht werden.

Experimenteller Teil.

Versuche

zur Darstellung von *p*-Dichlorbenzoyldichlorbenzoesäure.

25 g 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid wurden mit 250 g Dichlorbenzol in einem geräumigen Rundkolben im Ölbad erhitzt, bis vollständige Lösung des Anhydrids erfolgt war. Dazu mußte das Ölbad auf ungefähr 180° gebracht werden. Nunmehr wurden ohne besondere Vorsichtsmaßregel 50 g gepulvertes Aluminiumchlorid durch ein mittels Asbestpapier auf dem Kolben fixiertes, weites Steigrohr eingetragen und 2 Stunden lang auf 200° erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkel, entwickelt Salzsäuregas und befindet sich in

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 1190 (1904).

gelindem Sieden. Man läßt über Nacht stehen und treibt dann das Dichlorbenzol mittels Wasserdampfes ab. Das Reaktionsgemisch haftet nach dem Erkalten in halbfester Form an den Gefäßwänden und die wässerige salzsaure Lösung des Aluminiumchlorids läßt sich leicht davon abgießen. Man gibt nunmehr verdünnte Sodalösung in den Kolben, leitet wieder Wasserdampf durch, saugt nach einigen Stunden ab und wiederholt dieses Auskochen mit Sodalösung, bis nichts mehr aufgenommen wird, was nach drei- bis viermaligem Extrahieren der Fall ist. Es hinterbleibt nur eine ganz geringe Menge unlöslichen, wesentlich anorganischen Rückstandes. Die Sodalösungen geben, mit Salzsäure übersättigt, eine reichliche Ausscheidung einer flockigen, öfters ganz farblosen Substanz, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Durch Umkrystallisieren aus wenig verdünntem Eisessig, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, erhält man glänzende Nadeln, die bei 205 bis 207° schmelzen. Die Säure ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, schwer löslich in Chloroform, leicht in heißem Eisessig, noch leichter in Alkohol und sehr leicht, schon in der Kälte, in Aceton. Das Na-Salz ist in überschüssiger starker Sodalösung unlöslich.

Überführung der Dichlorbenzoyldichlorbenzoesäure in das 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon.

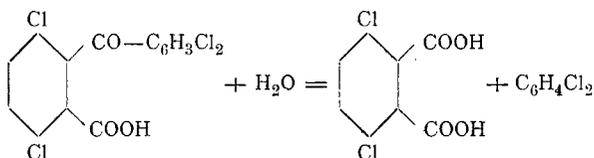
Dichlorbenzoyldichlorbenzoesäure wurde in einem Kölbchen mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem ganz dünnen Brei vermischt und zunächst eine halbe Stunde lang auf 140° erhitzt. Da sich eine Probe der nunmehr klaren, dunkel gefärbten Flüssigkeit noch vollkommen löslich in überschüssiger Kalilauge erwiesen hatte, wurde noch einige Minuten lang auf 180° erhitzt. Die Lösung war nunmehr teilweise in Lauge unlöslich geworden und hatte nach dem Erkalten feine Nadeln eines in Schwefelsäure schwer löslichen Produktes ausgeschieden. Nach einigem Stehen über Wasser und auf Zusatz weniger Tropfen des letzteren und Wiedererkalten wurde über Asbest abgesaugt, der Rückstand in verdünnte Lauge eingetragen und kurze Zeit digeriert, dann wurde wieder abgesaugt, an der Luft trocknen gelassen und aus wenig

Nitrobenzol umkrystallisiert. So wurden glänzende, zitronengelbe, feine Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 342° (unkorrigiert) lag.

Nach Schilling¹ schmilzt das Tetrachloranthrachinon bei 339°. Eine Probe von nach dem D. R. P. 228.901 dargestellten Tetrachloranthrachinon schmolz bei 330 bis 335°. Ein Mischschmelzpunkt lag bei derselben Temperatur. Es wurden nunmehr 4 g Tetrachlorbenzoylbenzoesäure eine halbe Stunde in gleicher Weise mit Schwefelsäure auf 180° erhitzt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten in Wasser gegossen und abgesaugt. Der Rückstand wurde wieder mit verdünnter Lauge digeriert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das alkalische Filtrat gab nach dem Ansäuern einen reichlichen Niederschlag unveränderter Benzoylbenzoesäure. Bei einem dritten Versuch wurde 2 Stunden lang auf 180 bis 185° erhitzt und in gleicher Weise aufgearbeitet.

Bei der Anthrachinonbildung aus Tetrachlorbenzoylbenzoesäure wurde auch bei Benutzung der reinsten Säure beim Erhitzen auf 180 bis 200° der Geruch von Dichlorbenzol konstatiert und im Halse des Kölbchens und auf dem Thermometer geringe Mengen eines farblosen nadelförmigen Sublimats konstatiert, das bei 180° schmolz. Bei dem analogen Versuch mit Hexachlorbenzoylbenzoesäure wurde ebenso deutlich der charakteristische Geruch des Dichlorbenzols konstatiert und ein Sublimat erhalten, das feine farblose Nadeln bildete und bei 245 bis 248° schmolz. Der Schmelzpunkt dieses Sublimats blieb unverändert nach der Mischung mit bei 250° schmelzendem Tetrachlorphthalsäureanhydrid. Da nun auch das bei der Kondensation der Tetrachlorbenzoylbenzoesäure erhaltene Sublimat annähernd den Schmelzpunkt (187°) des 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrids zeigte, ist anzunehmen, daß bei dieser Kondensation durch das in der Schwefelsäure enthaltene Wasser als Nebenreaktion eine Spaltung im Sinne der Gleichung:

¹ Ber., 46, 1066 (1913).



erfolgt. Die entstandene chlorierte Phthalsäure wird unter Einwirkung der Hitze und Schwefelsäure wieder ins Anhydrid überführt, das zur Beobachtung kam.

Chlorid und Esterbildung der Tetrachlorbenzoylbenzoesäure.

1 g der Säure wird mit ungefähr 5 cm^3 Thionylchlorid so lang erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Dann wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abgedampft. Das dunkel gefärbte Chlorid wird nun mit Methylalkohol aufgekocht, wobei das Chlorid fast vollständig in Lösung geht. Dann versetzt man die Lösung mit überschüssiger Soda-lösung und schüttelt mit Chloroform aus. Die beiden Schichten werden im Scheidetrichter getrennt, die Chloroformschicht auf dem elektrischen Bade von dem überschüssigen Chloroform befreit und abgekühlt gelassen. Mit einem im Siederohr vorgefundenen Krystall wurde die Lösung geimpft und über Nacht stehen gelassen. Dabei krystallisierte der Ester in nahezu farblosen, feinen Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 137 bis 145° zeigten.

Nach einmaligem Umkrystallisieren erfolgte das Schmelzen bei 143 bis 146°, dann bei 145 bis 148°. Aus der Mutterlauge wurden Krystalle vom Schmelzpunkt 121 bis 128° erhalten, die unter Zusatz von Tierkohle aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt 131 bis 134°.

0.0744 g gaben bei der Methoxylbestimmung unter Zusatz von Phenol und etwas rauchender Jodwasserstoffsäure 0.046 g JAg.

Berechnet 8.2% CH_3O , gefunden 8.3% CH_3O .

Bei einem zweiten Versuch wurde, um der Gefahr einer Umlagerung zu begegnen, das Chlorid in Chloroform gelöst, was sehr leicht gelang, und die Chloroformlösung in Methylalkohol gegossen. Nach halbstündigem Stehen wurde in üblicher Weise aufgearbeitet. Der sirupös erhaltene Ester wurde in heißem Methylalkohol, worin er schwer löslich ist, auf-

genommen. Nach einigem Stehen in der Kälte und energischem Reiben scheidet er sich krystallinisch aus. Schmelzpunkt des Rohproduktes 138 bis 140°, umkrystallisiert mit Tierkohle 143 bis 146°.

Esterifikation der Tetrachlorbenzoylbenzoesäure mit Schwefelsäure und Methylalkohol.

2 g der Säure wurden mit 15 cm^3 Methylalkohol und 1 cm^3 Schwefelsäure in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Kühler auf dem elektrischen Bad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit überschüssiger Soda versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die beiden Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt, aus der Chloroformschichte das Chloroform verjagt und stehen gelassen. Der anfangs sirupöse Ester krystallisierte nach öfterem Verreiben mit Methylalkohol in gelblichweißen Krystallen aus, die den Schmelzpunkt 101 bis 110° hatten, nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, in dem der Ester ziemlich schwer löslich ist, und unter Benutzung von Tierkohle ist der Schmelzpunkt bei 172°. Mischungsschmelzpunkt mit dem Ester aus dem Chlorid 123 bis 127°. Dieser Ester sowie der aus Chlorid dargestellte und ebenso die Tetrachlorbenzoylbenzoesäure selbst lösen sich farblos in Schwefelsäure, so daß also hier das übliche Unterscheidungsmerkmal der Färbung des einen Esters mit der Säure in Schwefelsäure entfällt. Die beiden Ester unterscheiden sich aber durch den Schmelzpunkt und werden durch die Depression beim Mischungsschmelzpunkt mit Sicherheit als verschieden erwiesen. In schwach rauchender Schwefelsäure lösen sich die beiden Ester und die Säure mit gleicher blutroter Farbe.

Überführung des Tetrachlorbenzoylbenzoesäurepseudomethylesters in den normalen.

1 g des bei 145 bis 148° schmelzenden Pseudoesters wurde mit ungefähr 15 cm^3 Methylalkohol und 1 cm^3 Schwefelsäure 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten schied sich eine reichliche Menge von Krystallen aus,

von denen eine Probe, auf Ton gepreßt, bei 158 bis 163° schmolz. Von den Krystallen wurde die Mutterlauge abgegossen und das Rohprodukt unter Zusatz von Tierkohle aus Methylalkohol umkrystallisiert, Schmelzpunkt 164 bis 165°. Nochmals umkrystallisiert aus viel Methylalkohol: Schmelzpunkt 171 bis 172°. Mit normalem Ester vom Schmelzpunkt 172° gemischt, Schmelzpunkt unverändert.

Pentachlorbenzoylbenzoesäure aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Chlorbenzol.

25 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid wurden mit 400 g Chlorbenzol im Ölbad auf 140° erhitzt. In kleinen Portionen wurden 50 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen, worauf völlige Lösung des Anhydrids erfolgte. Die Lösung wurde 3 Stunden im Sieden erhalten, etwas abkühlen gelassen, zirka 200 g Wasser dazugegeben und das Chlorbenzol mit Wasserdampf übergetrieben. Von der zurückbleibenden erstarrenden Masse wurde die salzsäurehaltige Flüssigkeit abgegossen, mit Wasser gewaschen, dann stark verdünnte Sodaauslösung zugegeben und wieder Wasserdampf eingeleitet. Die Lösung wurde wiederholt vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft wurde in wenig Eisessig gelöst.

Aus der Eisessiglösung krystallisiert die Säure in weißen Flocken (theoretische Ausbeute; 32 g). Ihr Schmelzpunkt war bei 140 bis 142°, einmal umkrystallisiert bei 162 bis 165°. Ein Teil der rohen Säure wurde mit Wasser ausgekocht, worauf der Schmelzpunkt bis auf 162 bis 165° stieg. Das Verfahren wurde wiederholt und nun schmolz die Säure unverändert bei 162 bis 165°. Nun wurde aus Eisessig umkrystallisiert und der Schmelzpunkt war wiederum bei 165°. Auch nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol änderte er sich nicht mehr.

Der Pseudoester

wurde in bekannter Weise aus dem Chlorid dargestellt, doch konnte er nicht zum Krystallisieren gebracht werden.

Normaler Ester der Pentachlorbenzoylbenzoesäure (Methylester).

2 g rohe Pentachlorbenzoylbenzoesäure wurden mit 15 cm³ Methylalkohol und 1 cm³ Schwefelsäure 2 Stunden am elektrischen Bad unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformschicht wurde abgetrennt und das Chloroform abdestilliert. Es schied sich eine weiße Substanz ab. Die wässrige Schicht wurde von einem unlöslichen Niederschlag abgesaugt, der sich als ein Gemisch anorganischer und organischer Substanz erwies. Der aus der Chloroformschicht gewonnene Ester wurde aus Eisessig in Form einer farblosen amorphen Masse erhalten.

Pentachloranthrachinon aus Pentachlorbenzoylbenzoesäure.

Pentachlorbenzoylbenzoesäure wurde in einem Kölbchen eine halbe Stunde mit Schwefelsäure auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Lauge gegossen, der gelbe Niederschlag abgesaugt und der Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Eisessig bei 190° gefunden. Nach abermaligem Umkrystallisieren schmolz das Anthrachinon bei 192°.

Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit Dichlorbenzol.

25 g Anhydrid wurden mit 400 g Dichlorbenzol im Ölbad auf 220° erhitzt. Dabei ging das Anhydrid nicht vollständig in Lösung. Nunmehr wurden 50 g gepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen, wobei rasches Lösen des Anhydrids erfolgte. Die Lösung wurde nun 5 Stunden im Sieden erhalten, dann abkühlen gelassen, zirka 200 g Wasser dazugegeben, die Masse auf dem Wasserbad wieder zum Schmelzen gebracht und das Dichlorbenzol im Wasserdampfstrom übergetrieben. Von der zurückbleibenden, bald erstarrenden Masse wurde die wässrige, salzsäurehaltige Schicht abgegossen, noch mehrmals mit Wasser abgespült, hierauf eine genügende Menge zehnprozentiger Sodalösung zugefügt und wieder Wasserdampf eingeleitet. Nach kurzer Zeit war

fast vollständige Lösung erfolgt. Nach dem Abfiltrieren eines gelblichweißen, pulverigen, fast vollkommen anorganischen Rückstandes wurde angesäuert. Der reichlich entstehende Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft wurde in Eisessig gelöst, der die Substanz namentlich in der Hitze reichlich aufnimmt. Die heiße Lösung wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, von einer dunklen Masse abfiltriert und das Filtrat erkalten gelassen, worauf ein Teil der entstandenen Säure als gelbes krystallinisches Pulver ausfiel. Schmelzpunkt des Rohproduktes zirka 238° , nach vorhergehendem Erweichen, aber ohne Zersetzen. Die essigsäure Lauge wurde zu weiterem Umkrystallisieren anderer Anteile verwendet.

Die dunkle Lösung wurde energisch mit Tierkohle behandelt, heiß filtriert und das hellgelbe Filtrat mit so viel Wasser versetzt, daß eben eine schwache Trübung bestehen blieb. Diese wurde nun durch Sieden zum Verschwinden gebracht, einige Krystalle zum Impfen eingetragen und unter zeitweisem Kratzen mit dem Glasstab erkalten gelassen. Es scheidet sich ein gelbliches krystallines Pulver vom Schmelzpunkt 231 bis 235° ab. Aus Äthylalkohol, worin die Säure leicht löslich ist, farbloses, krystallines Pulver vom Schmelzpunkt 237 bis 238° . Nun aus Methylalkohol, worin sie schwerer löslich ist, umkrystallisiert, schmolz sie bei 238 bis 239° ; kleine, farblose, stark glänzende, harte Krystalle.

Hexachlorbenzoylbenzoesäurepseudoester.

Das Chlorid der Benzoylbenzoesäure wurde in bekannter Weise durch Kochen der Säure mit Thionylchlorid dargestellt. Es konnte leicht zum Krystallisieren gebracht werden. Wenn man nach der Lösung der Hexachlorbenzoylbenzoesäure das Thionylchlorid nicht vollkommen abdampft, so krystallisiert nach dem Erkalten das Chlorid in schönen farblosen Krystallen aus, die im Exsikkator auf Ton aufbewahrt wurden (über Schwefelsäure). Das Chlorid läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren; es zeigt vor dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 180 bis 182° , nachher 181 bis 184° . Nachdem durch einen Vorversuch festgestellt worden war, daß der Ester in

Methylalkohol äußerst schwer löslich ist, wurde das Chlorid in Chloroform aufgenommen, in dem es sich sehr leicht löst, und Methylalkohol zugefügt. Nach 24stündigem Stehen hatte sich eine gelbliche, krümelige, amorphe Masse ausgeschieden, die mit Methylalkohol benetzt und mit Sodalösung verrieben wurde. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen wurde der Ester in siedendem Eisessig, worin er ziemlich schwer löslich ist, aufgenommen. Beim Stehen in der Kälte schieden sich gelbliche Krystalle aus, die den Schmelzpunkt 177 bis 180° zeigten. Nochmals aus Eisessig umkrystallisiert, schmolz die Substanz bei 180 bis 182°.

Darstellung des normalen Esters.

Die Hexachlorbenzoylbenzoesäure wurde in der beschriebenen Weise mit Methylalkohol und Schwefelsäure gekocht. Erst nach einigen Stunden trat klare Lösung ein. Nach sechsstündigem Erhitzen wurde erkalten gelassen, wobei sich der Ester in Harztröpfchen ausschied. Er wurde in Chloroform aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und die nach dem Entfernen des Chloroform zurückbleibende, sirupöse Masse in Aceton aufgenommen. Aber weder aus diesen Lösungsmitteln noch aus Tetrachlorkohlenstoff oder Ligroin gelang es, den Ester fest zu erhalten. Dagegen erstarrt er beim Verreiben mit Methylalkohol zu einer festen, aber amorphen Masse. Löst man jetzt in Eisessig, der in der Hitze ziemlich leicht aufnimmt, so scheidet sich beim Erkalten fast die ganze Menge des Esters wieder in fester Form aus. Aber auch diese Abscheidung ist amorph.

Hexachloranthrachinon.

Zirka 2 g der Hexachlorbenzoylbenzoesäure wurden mit konzentrierter Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Schon in der Hitze schieden sich feine Nadeln des äußerst schwer löslichen Kondensationsproduktes ab. Nach dem Erkalten wurde in viel Wasser gegossen, filtriert und gründlich mit verdünnter Lauge ausgewaschen. Das zurückbleibende kaliumlösliche Produkt bildete ganz schwach lachs-

farbene Nadeln, die sich zu einem Filz zusammenlegten. Die Substanz war leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Chlorbenzol, aus dem sie sich beim Erkalten wieder fast vollständig in kurzen gelblichen Nadelchen ausschied. Sie ließ sich leicht sublimieren, das Sublimat bildete ganz schwach zitronengelbe Nadeln. Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen 298° unkorrigiert.

Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit Nitrobenzol.

20 g Anhydrid wurden mit zirka 300 cm^3 Nitrobenzol gemischt und nach und nach 40 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach dreistündigem Sieden wurde erkalten gelassen, Salzsäure zugefügt, das Nitrobenzol mit Wasserdampf übergetrieben und der Rückstand nach dem Abgießen der sauren Lösung wiederholt mit Soda ausgekocht. Die dunkle Sodalösung ließ nach dem Ansäuern einen amorphen flockigen Niederschlag ausfallen, der abgesaugt und in Eisessig gelöst wurde. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser konnte die Hauptmenge der Verunreinigungen entfernt werden. Die nunmehr violettrote Lösung ergab nach weiterem Wasserzusatz einen blaugrauen Niederschlag, der wieder in Eisessig gelöst wurde und dessen Lösung nach Tierkohlezusatz, Aufkochen und Filtrieren durch Abdestillieren der Hauptmenge Eisessigs konzentriert wurde. Nach dem Erkalten schieden sich farblose Krystalle ab, die den Schmelzpunkt 242 bis 245° im geschlossenen Röhrchen zeigten. Mit ungefähr der gleichen Menge Tetrachlorphthalsäure gemischt, schmolz das Gemisch bei 215 bis 225° , ein Gemisch mit Tetrachlorbenzoylbenzoesäure schmolz bei 205° .

Eine Mikrobestimmung des Stickstoffs, ausgeführt mit $5\cdot614\text{ mg}$, ergab bei 14° und 733 mm Barometer $0\cdot175\text{ cm}^3\text{ N}$, gefunden $3\cdot58\%$ N, berechnet $3\cdot43\%$ N für eine Nitrobenzoyltetrachlorbenzoesäure. Beim Versuch, die Säure in das entsprechende Anthrachinon überzuführen, stieß man auf Schwierigkeiten. Selbst bei längerem Erhitzen mit Monohydrat auf 260° , wobei sich die Schwefelsäure schön violett

färbte, lieferte es kein alkaliunlösliches Produkt. Wurde nun höher, bis zum Sieden erhitzt (300 bis 320°), so verschwand nach und nach die violette Farbe und machte einem hellen Rotgelb Platz. Gleichzeitig setzten sich über der Schwefelsäure lange farblose Krystallnadeln ab. Nach einstündigem Sieden wurde wieder auf Kaliunlöslichkeit geprüft, aber mit negativem Erfolg. Nach Eingießen in Wasser schied sich eine schwach rötliche Masse ab, die anscheinend im wesentlichen unverändertes Ausgangsmaterial war. Gleichzeitig wurde eine kleine Menge der in Wasser schwer löslichen, farblosen Krystallnadeln erhalten.

Chlorid der Nitrobenzoyltetrachlorbenzoesäure.

Das in üblicher Weise dargestellte Chlorid schied sich nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids in schönen, farblosen Krystallen ab, die größtenteils unzersetzt destillierbar waren und sich nicht durch Erhitzen in das entsprechende Anthrachinon überführen ließen. Mit Methylalkohol und Chloroform digeriert, wurde das Produkt über Nacht stehen gelassen, dann durch Schütteln mit Sodalösung die Chloroformlösung des Esters gereinigt, das Chloroform verdunstet und der Rückstand unter Zusatz von Tierkohle in viel Methylalkohol gelöst. Der Ester blieb amorph.

Backversuch.

5 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid wurden mit 10 g Aluminiumchlorid zusammen verrieben und zirka 5 cm^3 Nitrobenzol hinzugefügt. Dann wurde langsam auf 100° erhitzt und die Erhitzung dann soweit gesteigert, bis auf einmal eine heftige Reaktion eintrat, bei der die Masse teilweise verkohlte. Beim Aufarbeiten in der geschilderten Weise wurde eine kleine Menge alkalilöslicher Substanz erhalten, die durch Auskochen mit viel Wasser von unveränderter Tetrachlorphthalsäure getrennt werden konnte. Die Substanz wurde mit Tierkohle in Eisessiglösung gereinigt. Es wurde nur eine sehr kleine Ausbeute an Kondensationsprodukt erhalten.

Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit Nitro-2, 4-Dichlorbenzol.

Bei dem Versuch, diese Stoffe zu kondensieren, konnte neben unverändertem Ausgangsmaterial nur alkaliumlösliches Harz erhalten werden.

Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit *o*-Chlornitrobenzol.

50 g Chlornitrobenzol wurden mit 10 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid und 20 g Aluminiumchlorid im Salpeterbad erhitzt. Es trat reichliche Salzsäureentwicklung ein und die dünnflüssige Masse zeigte einige Zeitlang ruhiges Sieden, bis sie plötzlich zu einer festen Masse erstarrte. Nach dem Abkühlen wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt und das überschüssige Chlornitrobenzol mit Wasserdampf verjagt. Der Rückstand wurde nach dem Abgießen der wässrig salzsauren Lösung mit Sodalösung wiederholt ausgekocht, filtriert und aus dem alkalischen Filtrat durch Ansäuern ein Gemisch des Kondensationsproduktes und unveränderte Tetrachlorphthalsäure erhalten. Durch Auskochen mit Wasser konnte letztere entfernt werden. Der Rückstand wurde in siedendem Eisessig gelöst, mit Tierkohle behandelt und konzentriert. Es kristallisierte eine noch dunkel gefärbte Masse aus, die auf Ton gepreßt wurde. Dann wurde die Reinigung in gleicher Weise nochmals durchgeführt, doch zeigte es sich, daß das Produkt fast vollständig anorganischer Zusammensetzung war.

Über Bromphthalsäuren und Derivate.

50 g Phthalsäure wurden mit 175 cm^3 50 prozentiger Anhydridschwefelsäure in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler auf dem Ölbad auf 60° erhitzt und tropfenweise 200 g Brom zugesetzt. Nach Eintragen des Broms wurde bis 200° erhitzt, nach dem Aufhören der Reaktion erkalten gelassen und mit Wasser verdünnt. Die Tetrabromphthalsäure fiel in schönen hellgelben Krystallen aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Der Schmelzpunkt war scharf

bei 268°. Die Säure wurde destilliert und so 111 g Anhydrid erhalten.

Tetrabrombenzoylbenzoesäure.

25 g Tetrabromphthalsäureanhydrid (Schmelzpunkt 270°) wurden mit 400 g Benzol auf dem Wasserbad erhitzt und allmählich 50 g Aluminiumchlorid zugefügt. Es trat ziemlich bald Lösung des Anhydrids ein. Nachdem 5 Stunden bis zum Aufhören der Reaktion gekocht worden war, ließ man erkalten. Das überschüssige Benzol wurde nach Versetzen mit Wasser mit Wasserdampf übergetrieben. Dann wurde von der im Kolben erstarrten Masse die Lösung abgegossen, mit Wasser gewaschen und mit sehr verdünnter Sodalösung dreimal ausgekocht, bis fast völlige Lösung eintrat. Die vereinigten Auskochungen wurden angesäuert. Die Tetrabrombenzoylbenzoesäure fiel farblos aus (40 g Ausbeute). Nach dem Absaugen und Auskochen mit Wasser wurde der Schmelzpunkt bei 227 bis 232° gefunden. Abermals mit Wasser gekocht, schmolz die Säure bei 229 bis 232°. Nun wurde aus wenig Eisessig umkrystallisiert und der Schmelzpunkt bei 230 bis 232° gefunden.

***n*-Tetrabrombenzoylbenzoesäuremethylester.**

3 g Säure wurden mit ungefähr 15 cm³ Methylalkohol mehrere Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Soda neutralisiert, wobei der Ester ausfiel. Er wurde aus Methylalkohol, in dem er sehr schwer löslich war, umkrystallisiert und schmolz bei 108 bis 111°. Der Ester krystallisierte in schönen, weißen, glänzenden Plättchen.

Wie schon Kircher gefunden hat, läßt sich Benzoyltetrachlorbenzoesäure durch 5 Minuten währendes Erhitzen auf 200° mit rauchender Schwefelsäure in 1, 2, 3, 4-Tetrachloranthrachinon verwandeln. Man erhält dasselbe Resultat, wenn man mit gewöhnlicher Schwefelsäure eine halbe Stunde lang auf 180° erhitzt, und ebenso werden reichliche Mengen des Anthrachinons erhalten, wenn man die Reaktion mit rauchender Schwefelsäure bei 200° längere Zeit (1 Stunde)

andauern läßt. Wird dagegen Benzoyltetrabrombenzoesäure länger als einige Minuten mit Schwefelsäure (konzentriert oder rauchend) auf die zur Anthrachinonbildung notwendige Temperatur erhitzt, so erhält man ein in Wasser vollkommen lösliches Produkt. Durch Aussalzen mit Salzsäure oder Chlorkalium erhält man eine amorphe Ausscheidung vom Aussehen des Eisenhydroxyds, die sich verküpen läßt und offenbar eine Bromanthrachinonsulfosäure ist. Daß daneben auch teilweiser Ersatz von Brom durch OH-Gruppen erfolgt sein muß, geht daraus hervor, daß die Substanz in Lauge mit schwach blauvioletter Farbe in Lösung geht. Während also das 1, 2, 3, 4-Tetrachloranthrachinon gegen Schwefelsäure sehr resistent ist, wird bemerkenswerterweise das entsprechende Bromprodukt sehr viel leichter angegriffen.

Tetrabromanthrachinon.

Benzoyltetrabrombenzoesäure wurde, wie oben erwähnt, durch ganz kurzes Erhitzen mit 13% SO_3 enthaltender, rauchender Schwefelsäure auf 200° in das Anthrachinon verwandelt. Das Rohprodukt wurde zunächst aus Eisessig umkrystallisiert und dann zu seiner völligen Reinigung im Soxhletapparat mit Ligroin extrahiert. Nach längerer Zeit krystallisierte das Tetrabromanthrachinon aus dem erkalteten Ligroin in feinen, orangeroten, zentimeterlangen Nadeln aus, die bei 200 bis 202° schmolzen (im geschlossenen Röhrchen).

Kondensation von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit Brombenzol.

25 g Anhydrid wurden in bekannter Weise mit Aluminiumchlorid und 250 g Brombenzol kondensiert. Das mit Wasserdampf nach dem Waschen mit Wasser behandelte Reaktionsprodukt wurde wiederholt mit Sodalösung ausgekocht, die Auskochungen gefällt. Die Säure, die schön weiß ausfiel, wurde aus Eisessig umkrystallisiert und schmolz hierauf bei 228 bis 230° . Nach nochmaligem Umkrystallisieren war der Schmelzpunkt bei 228 bis 230° unverändert.

***n*-Pentabrombenzoylbenzoesäuremethylester.**

Er wurde in bekannter Weise dargestellt und krystallisierte zwar weiß aus, doch war der Schmelzpunkt des rohen Esters bei einer Temperatur von über 100° vollständig unscharf; aus Methylalkohol konnte er nicht fest erhalten werden.

Pseudoester.

Ebenso wie den normalen Ester erhielt ich auch leicht den Pseudoester; er schmolz bei 178 bis 183°, doch resultierte auch nach dem Umscheiden eine amorphe Masse.

Pentabromanthrachinon.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 140° fand die Ringschließung statt und es resultierte das Anthrachinon, das roh bei 230 bis 240° schmolz (sehr kleine Ausbeute).

Kondensation von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit Dibrombenzol.

25 g Anhydrid wurden mit 100 g Dibrombenzol und 50 g Aluminiumchlorid im Ölbad auf 120 bis 140° erhitzt. Nach den bekannten Operationen resultierte schön weiße Hexabrombenzoylbenzoesäure. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmolz sie bei 215 bis 217°, nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 218 bis 219° und änderte den Schmelzpunkt, abermals umkrystallisiert, nicht mehr.

Hexabromanthrachinon.

Hexabrombenzoylbenzoesäure wurde mit Schwefelsäure auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, abfiltriert, mit Wasser gekocht, wieder filtriert, mit Lauge gekocht, der Rückstand abfiltriert. Es waren von diesem nur so geringe Mengen, daß es gerade für einen Schmelzpunkt reichte, der bei 280 bis 285° lag.

Kondensation von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit Dichlorbenzol.

15 g Anhydrid wurden mit 200 g Dichlorbenzol und 30 g gepulvertem Aluminiumchlorid in bekannter Weise kondensiert. Die Säure, einige Male mit Wasser gekocht, dann mit ganz verdünnter Sodalösung kalt digeriert, schmolz, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 226 bis 231°, ein zweites Mal umkrystallisiert, bei 230 bis 231°. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig wurde aus einem Gemisch von Ameisensäure und wenig Eisessig umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 235 bis 238° stieg. Aus demselben Lösungsmittel nochmals umkrystallisiert, schmolz die Säure bei 236 bis 240°, nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 239 bis 241°. Wiederholtes Umkrystallisieren brachte den Schmelzpunkt auf 240 bis 245°, wo er auch nach abermaligem Umkrystallisieren blieb.

Kondensation von Tetrajodphthalsäure mit Benzol.

20 g Anhydrid wurden mit 200 g Benzol und 20 g Aluminiumchlorid einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols mit Wasserdampf und Abgießen der salzsauren Lösung wurde das graugelbe kristallinische Produkt wiederholt mit verdünnter Sodalösung ausgekocht und dadurch völlig in Lösung gebracht. Beim Erkalten schied sich das entstandene Natriumsalz in silberglänzenden Blättchen aus. Ein Teil der heißen Lösung wurde mit Salzsäure übersättigt, der entstandene gelbliche Niederschlag abgesaugt, auf Ton gepreßt und mit Chloroform ausgekocht. Ein Teil ging in Lösung; die nach dem Erkalten ausgeschiedenen mikroskopisch kleinen, gelben Kryställchen schmolzen scharf bei 230 bis 231°.

Versuche zur Darstellung von Tetrajodanthrachinon.

Erhitzt man Tetrajodbenzoylbenzoesäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf 180°, so ist lebhaftere Abscheidung von Jod zu bemerken. Da bei niedrigerer Temperatur kein Ringschluß zu erzielen ist, wurde versucht, das Anthrachinon

durch Erhitzen der Säure mit der zirka dreifachen Menge Phosphorpentoxyd auf 200 bis 220° zu gewinnen. Aber auch so konnte kein reines Reaktionsprodukt erhalten werden.

Analysen.¹

Tetrachlorbenzoylbenzoesäure.

Einwage: 3·792 *mg.* Gefunden: 5·943 *mg* AgCl. 38·8⁰/₀ Cl.
 Berechnet 38·9⁰/₀ Cl.

Tetrachloranthrachinon.

Einwage: 2·736 *mg.* Gefunden: 4·634 *mg* AgCl. 41·9 ⁰/₀ Cl.
 Berechnet 41·02⁰/₀ Cl.

Pentachlorbenzoylbenzoesäure.

Einwage: 5·512 *mg.* Gefunden: 10·065 *mg* AgCl. 44·49⁰/₀ Cl.
 Berechnet 44·5 ⁰/₀ Cl.

Pentachloranthrachinon.

Einwage: 3·350 *mg.* Gefunden: 6·209 *mg* AgCl. 45·97⁰/₀ Cl.
 Berechnet 46·62⁰/₀ Cl.

Hexachlorbenzoylbenzoesäure.

Einwage: 3·740 *mg.* Gefunden: 7·585 *mg* AgCl. 50·16⁰/₀ Cl.
 Berechnet 49·95⁰/₀ Cl.

Hexachloranthrachinon.

Einwage: 2·849 *mg.* Gefunden: 5·920 *mg* AgCl. 51·4⁰/₀ Cl.
 Berechnet 51·3⁰/₀ Cl.

Tetrabrombenzoylbenzoesäure.

Einwage: 6·076 *mg.* Gefunden: 8·256 *mg* AgBr. 58·2⁰/₀ Br.
 Berechnet 58·8⁰/₀ Br.

Pentabrombenzoylbenzoesäure.

Einwage: 1·153 *mg.* Gefunden: 1·734 *mg* AgBr. 64·0 ⁰/₀ Br.
 Berechnet 64·28⁰/₀ Br.

¹ Mikroanalysen nach Pregl.

Hexabrombenzoylbenzoesäure.

Einwage: 3·583 mg. Gefunden: 5·873 mg AgBr. 69·7⁰/₀ Br.
 Berechnet 69·4⁰/₀ Br.

Tetrabrombenzoyldichlorbenzoesäure.

Einwage: 1·496 mg. Gefunden: 2·708 mg AgBr + AgCl.
 Berechnet: 2·637 mg AgBr + AgCl.

Tetrabromanthrachinon.

Einwage: 3·817 mg. Gefunden: 4·925 mg AgBr. 55⁰/₀ Br.
 Berechnet 61⁰/₀ Br.
