

Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe

VI. Mitteilung

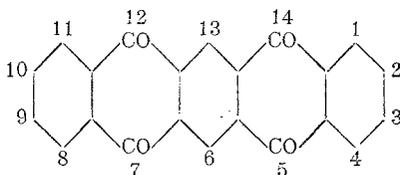
Von

Ernst Philippi und Reinhard Seka

Aus dem II. chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1922)

Um zu Derivaten des linearen Dinaphtanthracendichinon zu gelangen, stehen im Allgemeinen vier prinzipiell verschiedene Wege offen, wenn man von dem von Russig und Hartenstein¹ zum erstenmal beschrittenen Wege (Kondensation von Naphtochinon-carbonsäure) absieht. Alle diese Wege führen, da der Stammkohlenwasserstoff nur schwer zugänglich und nicht stabil ist, über das viel bequemere zu handhabende Dichinon



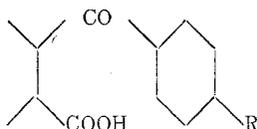
wie ja auch dem Anthrachinon in den meisten Fällen eine größere Bedeutung zukommt wie dem Stammkohlenwasserstoff desselben, dem Anthracen. Diese vier Wege, von denen wieder jeder einzelne mannigfacher Modifikationen und Kombinationen fähig ist, lassen sich am besten folgendermaßen charakterisieren:

1. Synthese aus Pyromellithsäureanhydrid und substituierten Benzolen.
2. Synthese aus substituiertem Pyromellithsäureanhydrid und Benzol.
3. Synthese aus 2, 3-Anthrachinondicarbonsäureanhydrid und Benzol.
4. Direkte Substitution im Dinaphtanthracendichinon.

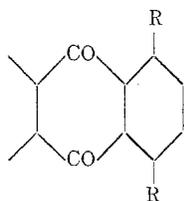
¹ Russig, Journ. prakt. Ch. 62, 44 (1900). Hartenstein, Diss. Jena, 1892.

Der Zweck vorliegender Arbeit soll nun sein, das bisherige experimentelle Material, soweit es schon veröffentlicht wurde (Literatur siehe in der voranstehenden Mitteilung), hier zusammenzufassen und zu diskutieren, beziehungsweise neue experimentelle Daten zu erbringen.

Der erste Weg, nämlich die Synthese aus Pyromellithsäureanhydrid und substituierten Benzolen über die intermediär entstehenden betreffenden Dibenzoyl-benzoldicarbonsäuren, erscheint auf den ersten Blick am zweckmäßigsten, namentlich seit die Pyromellithsäure zu den relativ leicht und billig herzustellenden Ausgangsmaterialien zu zählen ist. Er führt zu in den beiden äußersten Ringen substituierten Derivaten. In experimenteller Hinsicht stießen wir aber auf manche Schwierigkeiten, die eine gewisse Gesetzmäßigkeit nicht verkennen ließen. Als substituierte Benzole zogen wir bisher Toluol, *o*- und *p*-Xylol, Anisol, Hydrochinondimethyläther, Brombenzol und Thiophen in den Kreis unserer Untersuchungen. Hierbei sind wieder zwei verschiedene Reaktionstypen zu unterscheiden, nämlich solche, bei denen die Anlagerung des neuen Benzolringes in *p*-Stellung zur Carbonylbindung in Analogie mit den bei den Anthrachinonsynthesen herrschenden Verhältnissen anzunehmen ist (der Raumersparnis halber sei nur die Hälfte des im allgemeinen symmetrisch gebauten Moleküls wiedergegeben),



und solche, bei denen der Eintritt in Orthostellung zu einem Substituenten, in Metastellung zum anderen erzwungen werden muß



Ersteres ist bei den von uns untersuchten Beispielen beim Toluol, *o*-Xylol, Anisol und Brombenzol der Fall, letzteres beim *p*-Xylol und beim Hydrochinondimethyläther.

Betrachten wir vorerst die vier erwähnten Fälle (Typus Toluol), so sehen wir, daß die erste Phase der Reaktion, nämlich die zu den Carbonsäuren führende Aluminiumchloridreaktion glatt, schon bei niedrigerer Temperatur und in guter Ausbeute verläuft. Bei der zweiten Phase der intramolekularen Wasserabspaltung zum Ring-

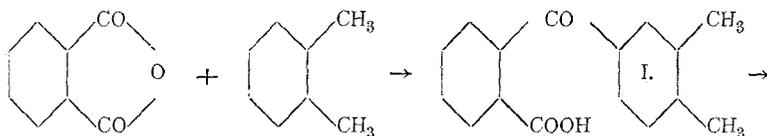
schluß ergibt schon die theoretische Überlegung die Schwierigkeit, daß isomere Dinaphtanthracene (Substitution entweder in 2, 9- oder 2, 10-Stellung — siehe die erste Formel) entstehen, deren Trennung voraussichtlich große Schwierigkeiten bereitet. Bei der praktischen Erprobung zeigte es sich aber, daß der Ringschluß beim Toluol, *o*-Xylol und Anisol überhaupt nicht, beim Brombenzol aber nur in mäßiger Ausbeute durchführbar war. Hierbei wurde als wasserentziehendes Mittel nicht nur Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen, sondern beim Toluol auch Chlorzink und beim *o*-Xylol der Umweg über das Säurechlorid¹ vergebens versucht.

Was den zweiten Typus (Paraxylol, Hydrochinon-dimethyläther) angeht, so verläuft zwar der erste Schritt wesentlich schwerer, man muß die Friedl-Craft'sche Reaktion bei höherer Temperatur ausführen und für gutes Umrühren sorgen, hingegen geht der Ringschluß — wie wir es wenigstens beim *p*-Xylol, über welches in der vorangehenden Mitteilung berichtet wurde, feststellen konnten — leicht und in guter Ausbeute vonstatten.

Über den zweiten eingangs erwähnten Weg, nämlich die Synthese aus substituierter Pyromellithsäure und Benzol, konnten wir bisher noch keine Erfahrungen sammeln, da uns die Darstellung substituierter Pyromellithsäuren erst in jüngster Zeit gelungen ist.² In der Literatur findet sich jedoch die Angabe von Mills,³ daß die Einwirkung von Uvitinsäureanhydrid auf Benzol glatt zum erwarteten 1, 3-Dinaphtanthracendichinon führt. Wir beabsichtigen daher diesen zu im mittelsten Ringe substituierten Derivaten führenden Weg weiter auszubauen.

Die Synthese über die 2, 3-Anthrachinon-dicarbonssäure, die zu unsymmetrisch gebauten Derivaten führen sollte (wobei der Substituent entweder im Anthrachinon- oder im Benzolrest sitzen kann), sei hier etwas näher erörtert, da gerade in jüngster Zeit eine Arbeit von A. Fairbourne⁴ über dieses Thema erschienen ist, deren Inhalt uns erst nach Abschluß unserer Versuche bekannt wurde.

Unsere Absicht war, im Sinne folgender Reaktionsgleichung vorzugehen:

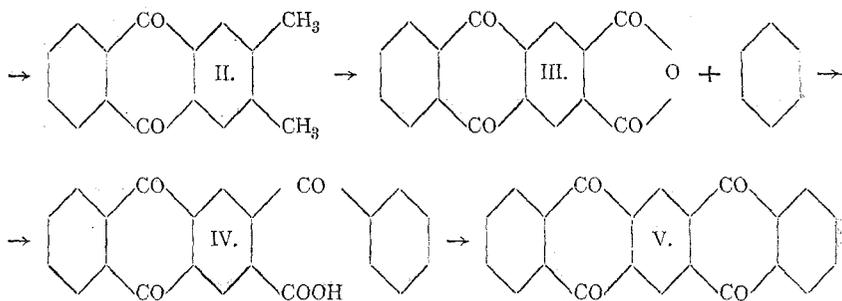


¹ Journ. f. prakt. Ch. 102, 358 (1921).

² Annalen. 428, 286 (1922).

³ Journ. Chem. Soc. Cl. 2194 (1912).

⁴ Journ. Chem. Soc. CXIX., 1573 (1921).



Der Weg bis zum Anthrachinon-2,3-dicarbonsäureanhydrid konnte laut mehrfacher älterer Literaturangaben¹ als gesichert gelten und konnten wir die entsprechenden Befunde auch im allgemeinen bestätigen und das genannte Anhydrid (Formel III) auch durch die Elementaranalyse identifizieren.

Inzwischen erschien die oben erwähnte Arbeit von Fairbourn. Dieser konnte auf Grund sorgfältig und exakt ausgeführter Versuche zeigen, daß entgegen den älteren Literaturangaben die Kondensation der *o*-3,4-Dimethylbenzoyl-benzoesäure nicht lediglich im Sinne des obigen Schemas zum 2,3-Dimethylantrachinon führt, sondern daß auch nebenbei beim Ringschluß in geringerer Menge stets noch 1,2-Dimethylantrachinon entsteht. Wie Fairbourn feststellen konnte, liegt der Schmelzpunkt der 2,3-Verbindung bei 208°, derjenige der 1,2-Verbindung bei 150°. Dies erklärt auch, warum die Schmelzpunktangaben der älteren Autoren in bezug auf diesen Körper differieren (Elbs und Eurich geben z. B. 183° an, sie hatten eben ein Gemisch beider Substanzen in Händen). Unser Produkt, mit dem wir die weiteren Versuche anstellten, schmolz bei 205°, scheint also nur in sehr geringem Grade durch die Isomere verunreinigt gewesen zu sein.

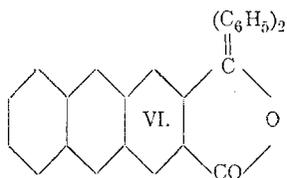
Was aber die weitere Verfolgung des eben skizzierten Weges anlangt, nämlich die Paarung des Anthrachinon-2,3-dicarbonsäureanhydrids mit Benzol mit Hilfe der Friedl-Crafts'schen Reaktion, so konnten wir die erwartete Benzoyl-anthrachinon-*o*-carbonsäure trotz aller Bemühungen nicht isolieren, ein Mißerfolg, der auch Fairbourn beschieden war. Erst der Umweg über das Anthracendicarbonsäureanhydrid, dessen erstes Kondensationsprodukt, die Benzoyl-anthracen-*o*-carbonsäure wir ebenfalls nicht rein isolieren konnten, die wir aber durch Chromsäureoxydation in die gewünschte Benzoyl-anthrachinon-*o*-carbonsäure überführen konnten, führte uns zum Ziele, jedoch nur unter gewaltigen Verlusten, wobei das schließlich resultierende Endprodukt noch immer nicht scharf stimmende Analysenwerte und den unscharfen Schmelzpunkt 275°

¹ Elbs, Journ. f. prakt. Ch. 41, 6 (1890). Willgerodt, Maffezoli, Journ. f. prakt. Ch. 82, 208 (1910).

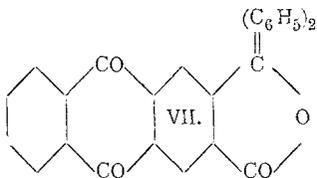
zeigte, während die reine 2-Benzoyl-anthrachinon-3-carbonsäure (von Philippi auf einem anderen Wege dargestellt, M. 34, 710 [1913]) erst zwischen 283 bis 285° schmilzt.

Während wir also den Umweg über die 2-Benzoyl-anthrachinon-3-carbonsäure zur Identifizierung wählten, verzichtete Fairbourne auf die Reindarstellung und benützte die Kondensation unter Ringschluß zum lin-Dinaphtanthracendichinon, die ihm anscheinend auch nur mit großen Verlusten gelang. Er gibt keine Ausbeuten an.

Wir trachten nun die Friedl-Crafts'sche Reaktion durch die Grignard'sche Reaktion zu ersetzen. Diese führte aber in unserem Falle nicht zu der gewünschten 2-Benzoyl-anthracen-3-carbonsäure, sondern trotz Vermeidung eines Überschusses von Phenylmagnesiumbromid (oder Jodid) zu Körpern, die sich vom Phtalidtypus ableiten, in unserem Falle also zum Anthracen-2,3-dicarbon säure-diphenyl-phtalid:



das wir der sicheren Identifizierung halber in das entsprechende Anthrachinonderivat überführten:



Der letzte Weg, die direkte Substitution, hat von vornherein den Nachteil, daß aus theoretischen Überlegungen die Stellung des oder der Substituenten nicht vor auszusehen ist. Vorversuche, die wir in dieser Richtung über die Bromierung und Nitrierung mit Überschuß des Reagens anstellten, ergaben, daß als Hauptprodukt Disubstitutionsprodukte entstehen. Dieser Weg wird aber wohl erst dann praktisch in Betracht kommen, wenn durch Ausbau der anderen drei Wege genügendes Vergleichsmaterial beigebracht sein wird, um den Stellungsbeweis der Substituenten durchzuführen, oder wenn der glückliche Fall eintreten sollte, daß sich die Stellung der beiden Substituenten als im mittelsten Kern in *p*-Stellung etwa durch Überführung in ein Trichinon erweisen ließe.

Wir beabsichtigen die auf den weiteren Ausbau der Dinaphtanthracengruppe hinielenden Arbeiten fortzusetzen und sehen uns

zur Veröffentlichung dieser noch unvollständigen Experimentalergebnisse lediglich aus äußeren Gründen veranlaßt.

Experimentelles.

(Mitarbeitet von Wilhelm Figdor und Rudolf Nemeček.)

Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit *o*-Xylol.

1, 5-Di(*o*-xyloyl)benzol-2, 4-dicarbonsäure.

1, 4-Di(*o*-xyloyl)benzol-2, 5-dicarbonsäure.

5 g Pyromellithsäureanhydrid wurde in 80 g *o*-Xylol suspendiert und portionsweise unter guter Rührung mit 20 g Aluminiumchlorid versetzt. Im Verlaufe von 3 Stunden wurde die Temperatur auf 100° gehalten. Der Kolbeninhalt wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt und wasserdampfdestilliert, wobei das überschüssige *o*-Xylol zurückgewonnen wurde. Nun wurde filtriert, der Rückstand, eine braune Masse, wiederholt mit Natriumcarbonat-Natronlauge unter Erwärmen behandelt und vom Umgelösten abfiltriert; das Filtrat mit Salzsäure gefällt, wobei das Säuregemisch als weißer voluminöser Niederschlag ausfiel. Das Rohprodukt schmilzt bei 250°. Es ist in der Wärme in Alkohol und Eisessig leicht, in Äther weniger leicht und in Benzol schwer löslich. Die Ausbeute betrug ungefähr 80% der Theorie. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus Eisessig umkristallisiert, wobei der in Eisessig schwerer lösliche Teil den Schmelzpunkt 312°, der leichtlöslichere Teil den Schmelzpunkt 250° zeigte.

Analyse des schwererlöslichen Produktes:

6·16 mg Substanz: 16·44 mg CO₂ und 3·01 mg H₂O.

Ber. für C₂₆H₂₂O₆: C 72·53%, H 5·26%; gef.: C 72·80%, H 5·46%.

Kondensationsversuch der Di(*o*-xyloyl)benzol-dicarbonsäuren.

Als sich Kondensationsversuche mit Schwefelsäure als erfolglos erwiesen hatten, wurde durch folgenden Umweg das Ziel zu erreichen versucht: 2 g des Säuregemisches wurden in Benzol suspendiert, durch Zusatz von Phosphorpentachlorid das Säurechlorid gebildet, und nun durch Aluminiumchlorid der Ringschluß unter Chlorwasserstoffabspaltung zu erreichen getrachtet. Es trat zwar lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung ein, doch alle Versuche aus dem Reaktionsgemisch einheitliche Körper zu isolieren waren erfolglos.

Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Anisol.

2·5 g Pyromellithsäureanhydrid werden in 50 g Anisol suspendiert und 10 g Aluminiumchlorid unter guter Rührung in kleinen

Portionen hinzugefügt. Die Temperatur wurde durch etwa 2 Stunden auf 110 bis 120° erhalten. Die Aufarbeitung erfolgte in der gewöhnlichen Weise. Die Ausbeute betrug nach einmaligem Umfällen ungefähr 2·5 g vakuumtrockenes Rohprodukt. Es wies in seiner Löslichkeit ein für das Umkrystallisieren ungünstiges Verhalten auf und wurde deshalb durch wiederholtes Lösen in Soda, Kochen mit Tierkohle und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Der Körper erweichte im Schmelzpunktrohr oberhalb 200° und war bei 250° schon geschmolzen. Er erwies sich bei Analyse als das Gemisch der beiden Dianisoyl-benzol-dicarbonsäuren.

6·320 mg Substanz: 15·35 mg CO₂ und 2·01 mg H₂O.

Ber. für C₂₄H₁₈O₈: C 66·500/0, H 3·950/0; gef.: C 66·260/0, H 3·560/0.

1, 4-Di-para-methoxybenzoyl-benzol-2, 5-dicarbonsäure.

Die Trennung der beiden isomeren Säuren konnte nach folgender Methode durchgeführt werden. Das Säuregemisch wird in sehr viel siedendem Wasser gelöst (pro Gramm etwa 1½ l Wasser) und von geringen Mengen unlöslicher Verunreinigungen abfiltriert. Bei vorsichtigem Einengen läßt sich ein schwerer lösliches Produkt abscheiden, das bei ungefähr 305° schmilzt. Zweimaliges Umkrystallisieren dieses Körpers aus Eisessig führt zu einem Schmelzpunkt, der 311° nicht mehr übersteigt.

Analyse: 6·16 mg Substanz: 15·06 mg CO₂ und 2·15 mg H₂O.

Ber. für C₂₄H₁₈O₈: C 66·500/0, H 3·950/0; gef. C 66·700/0, H 3·910/0.

Der so erhaltene Körper erweist sich als die schwerer lösliche 1, 4-Di(para-methoxybenzoyl)benzol-2, 5-dicarbonsäure.

1, 5-Di-para-methoxybenzoyl-benzol-2, 4-dicarbonsäure.

Aus den eingeeengten Mutterlaugen ließ sich ein leichter löslicher Körper abscheiden, der einen Schmelzpunkt um 285° unter vorangehender Verfärbung aufwies.

Die Analyse ergab auf die schon durch ihre Eigenschaften angedeutete 1, 5-Di(para-methoxybenzoyl)benzol-2, 4-dicarbonsäure hinweisende Werte.

6·03 mg Substanz: 14·75 mg CO₂ und 2·27 mg H₂O.

Ber. für C₂₄H₁₈O₈: C 66·500/0, H 3·950/0; gef.: C 66·730/0, H 4·210/0.

Versuche durch Schwefelsäure den Ringschluß zu dem entsprechenden Dinaphtanthracendichinon zu erzielen, war ergebnislos.

Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Hydrochinon-dimethyläther.

3 g Pyromellithsäureanhydrid und 23 g Hydrochinondimethyläther werden mit Schwefelkohlenstoff übergossen und 8 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Die Temperatur wurde in der ersten Stunde auf 60° gehalten, hierauf noch 2 g Aluminiumchlorid hinzugefügt und 1½ Stunden auf 70° erhitzt. Nun wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt, der Schwefelkohlenstoff und der überschüssige Hydrochinondimethyläther mit Wasserdampf abgeblasen und der verbleibende Rückstand wiederholt mit Sodalösung ausgekocht, wobei sich nur ein ganz geringer Teil löste. Aus den Sodauszügen fällt mit Salzsäure eine geringe Menge eines grünlich gefärbten Produktes, das, mit Wasser gewaschen und getrocknet, bei 220° nach vorhergehendem Erweichen schmolz.

Die Analyse scheint auf die entsprechenden isomeren Di-(Hydrochinoyl)dimethyläther-benzol-dicarbonsäuren hinzuweisen.

6.78 mg Substanz: 15.58 mg CO₂ und 2.67 mg H₂O.

Ber. für C₂₆H₂₂O₁₀: C 63.10%, H 4.50%; gef. C 62.70%, H 4.40%.

Kondensation von Anthracen-2, 3-dicarbonsäureanhydrid mit Benzol.

2 g Anthracen-2, 3-dicarbonsäureanhydrid werden in 30 g Benzol suspendiert mit 6 g Aluminiumchlorid versetzt und unter kräftiger Rührung 3 Stunden auf 80° erhitzt. Die anfangs rotbraune Lösung färbt sich beim Hinzufügen von Aluminiumchlorid violett. Hierauf wurde mit Eis- und Salzsäure zersetzt, das überschüssige Benzol mit Wasserdampf abgeblasen und das Reaktionsprodukt, ein rotbrauner Lack, durch Umfällen zu reinigen versucht, da seine Löslichkeitsverhältnisse ein Umkrystallisieren nicht zuließen. Der Schmelzpunkt lag unscharf bei 130°.

6.69 mg Substanz: 19.6 mg CO₂ und 2.99 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₄O₃: C 80.90%, H 4.32%, Asche 0.50%;
gef. C 79.93%, H 5.00%.

Die Unmöglichkeit, hier zu krystallisierten und eindeutig definierten Körpern zu gelangen, war die Veranlassung, obigen Körper der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig zu unterwerfen. Die Oxydation war nach zweistündigem Erhitzen am Wasserbad beendet. Nach dem Ausfällen mit Wasser wurde der gelbe Niederschlag aus 70%igen Essigsäure umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 275°. Die Analyse scheint auf die 2-Benzoylanthrachinon-3-carbonsäure hinzuweisen. Mit alkalischer Hydrosulfidlösung gibt der Körper eine dunkelbraune Küpe.

6.04 mg Substanz: 16.29 mg CO₂ und 2.09 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₂O₅: C 74.14%, H 3.40%; gef. C 73.59%, H 3.88%.

Kondensation von 2, 3-Anthracendicarbonsäureanhydrid mit Benzol nach Grignard.

Aus 3.5 g Brombenzol wurde mit 50 cm^3 absolutem Äther und 0.5 g Magnesium eine Grignard'sche Lösung hergestellt. 2.5 g Anthracen-2, 3-dicarbonsäureanhydrid werden zu ihr hinzugefügt und 3 Stunden bei Wasserbadtemperatur reagieren gelassen. Der ausfallende Grignardkörper wurde hierauf mit Eis zersetzt, mit Salzsäure angesäuert und zur Entfernung von überschüssigem Brombenzol und etwa gebildetem Diphenyl einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Reaktionsprodukt, eine bräunliche Masse, wurde wiederholt mit Natriumcarbonatlösung, der eine geringe Menge verdünnter Natronlauge zugesetzt war, in der Wärme digeriert. Von der Substanz gingen nur geringe Spuren in Lösung. Der alkalionlösliche Rückstand wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierte schließlich ein gelber Körper, der einen Schmelzpunkt von 260° aufwies.

6.27 mg Substanz: 20.09 mg CO_2 und 2.64 mg H_2O .

Ber. für $C_{28}H_{18}O_2$: C 87.01%, H 4.69%; gef. C 87.41%, H 4.69%.

Die Analyse erweist den Körper als Anthracen-2, 3-dicarbonsäure-diphenylphtalid (Formel VI).

Die Chromsäureoxydation dieses Körpers unter Anwendung von überschüssigem Chromsäureanhydrid in Eisessig war durch zweistündiges Erhitzen am Wasserbad vollendet. Die nunmehr dunkelgrüne Lösung wurde mit viel Wasser versetzt, wobei ein gelblicher Körper ausfällt. Nach mehrmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte er einen Schmelzpunkt von 200°. Mit alkalischer Hydrosulfitlösung küßt die Substanz dunkelbraun. Er ist in der Hitze in Alkohol und Benzol schwerer, in Eisessig und Nitrobenzol dagegen leicht löslich.

Die Analyse erweist ihn als das entsprechende Anthrachinon-2, 3-dicarbonsäure-diphenyl-phtalid (Formel VII).

6.54 mg Substanz: 19.33 mg CO_2 und 2.07 mg H_2O .

Ber. für $C_{28}H_{16}O_4$: C 80.8%, H 3.8%; gef.: C 80.63%, H 3.54%.

Direkte Bromierung des Dinaphtanthracendichinons.

1 g zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiertes Dinaphtanthracendichinon werden mit einer Spur Jod und 9 g Brom im Bombenrohr derart erhitzt, daß die Temperatur 300° in 5 Stunden erreicht und dann noch 8 Stunden auf 300 bis 305° gehalten wird. Beim Öffnen zeigt die Bombe starken Druck und es entweichen reichliche Mengen Bromwasserstoff. Das mit Alkali aus-

gekochte und mit Wasser gewaschene Rohprodukt wiegt nach dem Trocknen im Vacuum 1.4 g. Bei der weiteren Aufarbeitung der fraktionierten Krystallisation aus Nitrobenzol wurden drei Fraktionen erhalten.

Fraktion I. 0.5 g zeigte den Schmelzpunkt 305° nachdem schon bei 270° Verfärbung und Sinterung eingetreten war.

6.07 mg Substanz: 11.54 mg CO₂ und 0.61 mg H₂O, 0.04 mg Asche.

Ber. für C₂₂H₈O₄Br₂: C 53.24⁰/₁₀, H 1.63⁰/₁₀; gef.: C 51.87⁰/₁₀, H 1.12⁰/₁₀.

Fraktion II. 0.1 g F. P. nach Sintern bei 330° bei etwa 352°.

6.50 mg Substanz: 12.83 mg CO₂ und 0.81 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₈O₄Br₂: C 53.24⁰/₁₀, H 1.63⁰/₁₀; gef.: C 52.63⁰/₁₀, H 1.39⁰/₁₀.

Fraktion III. 0.3 g F. P. unscharf. Es ist jedoch alles erst bei 363° geschmolzen.

6.385 mg Substanz: 12.52 mg CO₂ und 0.71 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₈O₄Br₂: C 53.24⁰/₁₀, H 1.63⁰/₁₀; gef.: C 53.37⁰/₁₀, H 1.25⁰/₁₀.

Die drei Fraktionen wurden vereinigt und neuerdings aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Der so erhaltene Körper sinterte bei 358° und schmolz bei 363°.

I. 6.155 mg Substanz: 12.00 mg CO₂ und 0.74 mg H₂O.

II. 0.0843 g Substanz: 0.0641 g AgBr.

Ber. f. C₂₂H₈O₄Br₂: C 53.24⁰/₁₀, H 1.63⁰/₁₀, Br 32.24⁰/₁₀;
gef. C 53.19⁰/₁₀, H 1.32⁰/₁₀, Br 32.35⁰/₁₀.

Die direkte Bromierung des Dinaphtanthracendichinons bei etwa 300° lieferte als Hauptprodukt einen Dibromkörper.

Direkte Nitrierung des Dinaphtanthracendichinons.

1 g Dinaphtanthracendichinon mit 7 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 2 cm³ HNO₃ (Dichte 1.4) und 1 cm³ rauchender Salpetersäure behandelt, kurz auf dem Wasserbad erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Hierauf wird in Wasser gegossen, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Ausbeute zirka 1.1 g. Nach einmaligem Umkrystallisieren ergab die Schmelzpunktbestimmung im Schwinger'schen Apparate folgendes:

Oberhalb 380° tritt starke Dunkelfärbung auf, dann teilweises Schmelzen, doch ist der Körper, der bei 400° verkohlt, auch bei dieser Temperatur noch nicht vollständig geschmolzen.

N.-Bestimmung:

I. 3·125 mg Substanz gaben 0·184 cm^3 N. (745 mm, 22°).

II. 2·69 mg Substanz gaben 0·1588 cm^3 N. (734 mm, 20°).

N. ber. f. $C_{22}H_8O_8N_2$: N. 6·59 $\frac{0}{10}$;

gef.: I. 6·69 $\frac{0}{10}$, II. 6·64 $\frac{0}{10}$.

Die direkte Nitrierung des Dinaphtanthracendichinons führt unter den angegebenen Bedingungen zu einem Dinitroderivat.
