

# Zur Kenntnis des Tribenzoylenbenzols und seiner Derivate

Von

R. SEKA und L. LACKNER <sup>1</sup>

Aus dem Institute für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Eingegangen am 19. 11. 1942. Vorgelegt in der Sitzung am 19. 11. 1942)

Das Tribenzoylenbenzol (früher auch Truxenchinon genannt) ist ein Stoff, der schon lange bekannt ist; in der Literatur finden sich über seine Bildung zahlreiche Angaben<sup>2</sup>. Es bestand nun die Absicht, das Tribenzoylenbenzol und seine Derivate etwas eingehender zu untersuchen. Dieses Gebiet gewinnt dadurch an Interesse, daß der Grundkohlenwasserstoff dieser Reihe, das Tribenzylbenzol, seit einiger Zeit durch neuartige, günstige Verfahren aus dem Inden dargestellt werden konnte<sup>3</sup>; damit ist dieses Ringsystem ein relativ leicht zugängliches Material, das für die wissenschaftliche Bearbeitung in verschiedenster Hinsicht nunmehr zur Verfügung steht. Da zur näheren Untersuchung des Tribenzoylenbenzols größere Mengen dieses Stoffes notwendig waren, wurde ein brauchbares Darstellungsverfahren für diese Verbindung ausgearbeitet, über das im folgenden berichtet wird.

Zur Darstellung des Tribenzoylenbenzols aus niedermolekularen Bausteinen kann man entweder von Derivaten der Phthalsäure oder von Derivaten des Indens, bzw. der Zimtsäure ausgehen. Daneben bestehen noch sehr umfangreiche und für die Konstitutionsaufklärung sehr bedeutsame Arbeiten über die Bildung des Tribenzoylenbenzols aus Lichtpolymerisationsprodukten der Zimtsäure, den sogenannten Truxillsäuren, die jedoch hier nicht weiter berücksichtigt zu werden brauchen, weil sie sich

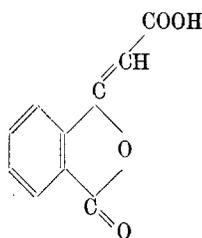
<sup>1</sup> Vgl. L. LACKNER, Dissertation, Graz, (1936) 306.

<sup>2</sup> Siehe z. B. BEILSTEIN, VII, S. 881; Ergänzungsband VII, Seite 488.

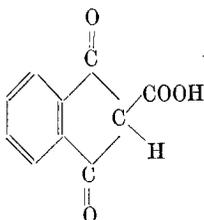
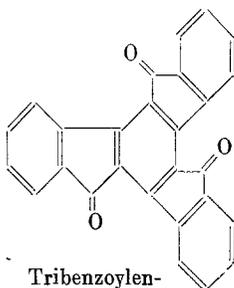
<sup>3</sup> L. KAHL, Rütgerswerke AG. DRP. 648594, Chem. Zbl. II (1937) 3814; DRP. (Zweigstelle Österreich). 158422, Chem. Zbl. II (1940) 407; E. DIETZEL, Rütgerswerke AG., DRP. 696724 Chem. Zbl. II (1940) 3267.

weniger mit den präparativen Methoden der Tribenzoylbenzoldarstellung, als vielmehr mit den Fragen der Konstitutionsaufklärung befaßt haben <sup>4</sup>.

Als Phthalsäurederivate kommen hier als Ausgangsmaterial neben dem Phthalsäureanhydrid <sup>5</sup>, die Phthalylessigsäure <sup>6</sup> oder von ihr abgeleitete Verbindungen, wie die Phthalylmalonsäure <sup>7</sup> und andere in Frage. S. GABRIEL und A. MICHAEL <sup>6</sup> haben im Jahre 1877 festgestellt, daß man aus Phthalylessigsäure durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure Tribenzoylbenzol darstellen kann. Dieses Verfahren hat nun, trotzdem es zur Darstellung größerer Mengen von Tribenzoylbenzol geeignet erscheint, wegen der Schwierigkeiten der Aufarbeitung anscheinend nicht den Beifall der Chemiker gefunden. Schreibt doch A. MICHAEL <sup>8</sup>, der dieses Verfahren selbst ausgearbeitet hatte, in einer Untersuchung im Jahre 1906: „Die Bereitung des Tribenzoylbenzols aus Phthalyl-



Phthalylessigsäure

1,3 Indandion-  
2-carbonsäureTribenzoyl-  
benzol

<sup>4</sup> Siehe z. B. C. LIEBERMANN u. O. BERGAMI, Ber. dtsch. chem. Ges. **22** (1889), 782; Ber. dtsch. chem. Ges. **23** (1890) 318; R. STÖRMER u. G. FÖRSTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **52** (1919) 1255; H. STOBBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **52** (1919) 1026, sowie vor allem H. STOBBE u. F. ZSCHOCHE, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 457 ff., 472, wo auch zahlreiche weitere Literaturhinweise zu finden sind.

<sup>5</sup> S. GABRIEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **14** (1881) 925, 926. Es genügt schon Phthalsäureanhydrid mit Malonester oder Acetessigesten in Gegenwart von Natriumacetat im Ölbad auf 150° zu erhitzen, um geringe Mengen an Tribenzoylbenzol darzustellen.

<sup>6</sup> S. GABRIEL u. A. MICHAEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **10** (1877) 1557; Ber. dtsch. chem. Ges. **11** (1878) 1007.

<sup>7</sup> J. SUSZKO u. L. WÓJCINSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 2453; in dieser Arbeit wird der Reaktionsverlauf der Umsetzung des Phthalylmalonesters in Schwefelsäure, der zum Indandion, Bindon, zur Phthalylessigsäure und zum Tribenzoylbenzol führt, näher aufgeklärt.

<sup>8</sup> A. MICHAEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 1908.

essigsäure ist mit großen Verlusten verbunden, denn die Säure wird zum größten Teil in einen amorphen Körper verwandelt.“ A. MICHAEL selbst hat wohl auf Grund dieser Erfahrungen für seine weiteren Arbeiten das Tribenzoylenbenzol aus dem Natriumsalz des 1, 3-Indandion-2-carbonsäureesters durch Behandlung mit konz. Salzsäure im Bombenrohr dargestellt.

Da S. GABRIEL und A. MICHAEL mit dem Auftreten amorpher, die Kristallisation störender Stoffe bei der Kondensation der Phthalylessigsäure zum Tribenzoylenbenzol zu kämpfen hatten, war es notwendig, zur Verbesserung der Ausbeuten zuerst eine *neue* Aufarbeitungsmethode auszuarbeiten; auf Grund der Eigenschaften des Tribenzoylenbenzols und der amorphen Begleitstoffe der Kondensation konnte man sich hierzu folgendes überlegen: Das Tribenzoylenbenzol ist eine *neutrale*, nicht zur Enolisierung befähigte Substanz; es ist auch der *beständigste* und *widerstandsfähigste* Stoff unter den Kondensationsprodukten. Die dunkelgefärbten, amorphen Nebenprodukte weisen, teilweise vielleicht sogar durch Enolisierung *sauren Charakter* auf; da bei ihnen die Kondensation noch nicht bis zum *widerstandsfähigen* Tribenzoylenbenzol erfolgt ist, sind sie auch leichter durch verschiedene Reagenzien angreifbar. Die Trennung des Tribenzoylenbenzols von den Begleitstoffen kann nun entweder auf Grund der besonderen Beständigkeit des Tribenzoylenbenzols oder auf Grund des sauren Charakters der Nebenprodukte erfolgen. Diese Überlegungen führten uns nun zu einem Aufarbeitungsverfahren, bei dem im Kondensationsrohprodukt durch Kaliumpermanganat alle leicht angreifbaren Stoffe durch Oxydation in saurem Medium abgebaut und entfernt wurden, während das unter diesen Bedingungen ziemlich widerstandsfähige Tribenzoylenbenzol unangegriffen zurückblieb. Der Verbrauch an Kaliumpermanganat lag größenordnungsmäßig bei 0'07 At. Sauerstoff pro Gramm des Kondensationsrohproduktes. Nach dem Auflösen des Mangandioxydniederschlages mit schwefliger Säure erhält man das Tribenzoylenbenzol als hellgrüngelben flockigen Niederschlag, der beim Umkristallisieren aus Nitrobenzol *nur* noch *kristallisiertes* Tribenzoylenbenzol lieferte. Aus 45 g Phthalylessigsäure konnten so 24'1 g durch Oxydation gereinigtes Tribenzoylenbenzol, und 15'6 g aus Nitrobenzol umkristallisiertes Tribenzoylenbenzol (51'4 % d.Th.) gewonnen werden. In den Mutterlagen, die die Oxydationsprodukte enthielten, konnte Phthalsäure nachgewiesen werden.

Auch durch wiederholte Behandlung des Rohproduktes der

Schwefelsäurekondensation mit 5% Kalilauge konnte der größte Teil der amorphen Nebenprodukte entfernt werden. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus Nitrobenzol erhält man auch hier wieder *nur* kristallisiertes Tribenzoylenbenzol. Die Ausbeute betrug nach diesem Verfahren 43% der Th.

Die zweite Gruppe von Verfahren zur Darstellung des Tribenzoylenbenzols benützt als Ausgangsmaterialien Derivate des Indens; in der Literatur sind eine größere Anzahl derartiger Verfahren beschrieben worden; so finden sich, um hier nur einige Beispiele zu bringen, Angaben, nach denen aus 2,2-Dibromindanon-1<sup>9</sup>, aus Dibromindon<sup>10</sup>, aus dem Natriumsalz des 1,3-Indandion-2-carbonsäureesters (38—45% Ausbeute)<sup>11</sup>, aus dem 1,3-Indandion<sup>12</sup>, aus dem Bindon (50% Ausbeute)<sup>13</sup>, aus Bindon und 1,3-Indandion (50% Ausbeute)<sup>14</sup> und aus cis-Anhydro-bisindon<sup>15</sup> (in quantitativer Ausbeute), teils mit sauren, teils mit alkalischen Kondensationsmitteln Tribenzoylenbenzol gewonnen werden konnte. Dabei kann man feststellen, daß die Ausbeuten an Tribenzoylenbenzol umso besser werden, je mehr sich die Molekulargewichte der Ausgangsmaterialien der Molekülgröße des Tribenzoylenbenzols nähern.

A. MICHAEL hatte, wie schon früher erwähnt wurde, in etwa 38- bis 45% ig. Ausbeute Tribenzoylenbenzol dadurch dargestellt, daß er das Natriumsalz des 1,3-Indandion-2-carbonsäureäthylesters mit konz. Salzsäure in der Bombe zuerst auf 100° und nach der Druckentlastung auf 150—155° erhitzte. Die Kondensation dieses Stoffes mit Schwefelsäure hat MICHAEL anscheinend nicht untersucht. Dies wurde nun nachgeholt; dabei ergab sich, daß nach Entfernung der störenden Begleitstoffe durch Permanganatoxydation reines aus Nitrobenzol umkristallisiertes Tribenzoylenbenzol in einer Ausbeute von 55·35% d. Th. gewonnen

<sup>9</sup> Fr. St. KIPPING, J. chem. Soc. London 65 (1894) 503.

<sup>10</sup> Th. LANSER u. F. WIEDERMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 33 (1900) 2423.

<sup>11</sup> A. MICHAEL, Ber. deutsch. chem. Ges. 39 (1906) 1908.

<sup>12</sup> St. v. KOSTANECKI u. L. LACZKOWSKI, Ber. deutsch. chem. Ges. 30 (1897) 2143.

<sup>13</sup> W. WISLICENUS u. F. REITZENSTEIN, Liebigs Ann. Chem. 277 (1893) 372; W. WISLICENUS, Ber. deutsch. chem. Ges. 31 (1898) 2935; F. EPHRAIM, Ber. deutsch. chem. Ges. 31 (1898) 2089; J. LANDAU, Ber. deutsch. chem. Ges. 33 (1900) 2441; M. JONESCU, Ber. deutsch. chem. Ges. 60 (1927) 1229, 1233.

<sup>14</sup> D. RADULESCU u. V. GEORGESCU, Chem. Zbl. I (1926) 649; W. M. FISCHER u. G. WANAG, Liebigs Ann. Chem. 489 (1931) 101.

<sup>15</sup> W. M. FISCHER u. A. CIRULIS, Ber. deutsch. chem. Ges. 65 (1932) 1853.

werden konnte. Während über den Mechanismus der Tribenzoylenbenzolbildung aus 1,3-Indandion zahlreiche, eingehende Untersuchungen vorliegen<sup>16</sup>, ist über den Mechanismus der Umwandlung der Phthalylessigsäure im Tribenzoylenbenzol nicht viel bekannt<sup>7</sup>. Wenn man sich von den verschiedenen Möglichkeiten vorerst vorstellt, daß aus der Phthalylessigsäure zuerst ein 1,3-Indandionderivat entsteht, das sich in bekannter Weise weiterkondensiert, dann müßte nach Umwandlung der Phthalylessigsäure in ein entsprechendes Indandionderivat die Ausbeute an Tribenzoylenbenzol ungefähr in der gleichen Größenordnung wie bei der Phthalylessigsäure liegen. Um dies zu überprüfen, wurde nun nach S. GABRIEL und A. NEUMANN<sup>17</sup> die Phthalylessigsäure zuerst durch Natriumethylat in das Dinatriumsalz der 1,3-Indandion-2-carbonsäure verwandelt und dieses Salz dann mit Schwefelsäure kondensiert. Auch hier konnte in 41,13% iger Ausbeute reinstes, aus Nitrobenzol umkristallisiertes Tribenzoylenbenzol gewonnen werden. Die Ausbeute entsprach größenordnungsmäßig der aus Phthalylessigsäure erzielbaren Ausbeute.

Über das Verhalten des Tribenzoylenbenzols bei den Grundreaktionen der Substitution läßt sich folgendes sagen: da im Tribenzoylenbenzol an drei aromatischen Benzolsystemen 12 für die Substitution erreichbare Stellen vorliegen, wird man wohl nur beim Einsatz *großer* Materialmengen erwarten dürfen, bei der direkten Substitution *einheitliche* Substitutionsprodukte zu erhalten. Auch wird die direkte Konstitutionsaufklärung derartiger Substitutionsprodukte Schwierigkeiten bereiten. Deshalb soll auch die Synthese einheitlicher Tribenzoylenbenzolderivate aus eindeutig substituierten Indenverbindungen erfolgen, um entsprechende Vergleichsmaterialien für die Konstitutionsaufklärung der direkt dargestellten Derivate zu besitzen. Da im Tribenzoylenbenzol drei gleichwertige aromatische Benzolsysteme vorliegen, ist es verständlich, daß vor allem in der Reihe der Trisubstitutionsprodukte für die weitere Bearbeitung gut brauchbare Verbindungen gewonnen werden konnten.

Die direkte Sulfurierung des Tribenzoylenbenzols führte zu

---

<sup>16</sup> M. JONESCU, Ber. dtsh. chem. Ges. **60** (1927) 1229; W. M. FISCHER und A. CIRULIS, Ber. dtsh. chem. Ges. **65** (1932) 1852.

<sup>17</sup> S. GABRIEL u. A. NEUMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **26** (1893) 953.

einer Reihe von Sulfosäuren, deren Salze aber bis jetzt noch nicht in einheitlicher Form vorliegen.

Die direkte Bromierung des Tribenzoylenbenzols mit elementarem Brom in Gegenwart von Eisen als Bromüberträger gelingt zwar, aber auch hier entstehen Gemische von Tri- und Tetrabromderivaten, die sich durch besondere Schwerlöslichkeit auszeichnen und bis jetzt auch nicht in einheitlicher Form vorliegen.

Weitaus am besten gelingt aber die Nitrierung des Tribenzoylenbenzols; dabei konnte in guter Ausbeute ein durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnetes, sehr gut kristallisierendes Trinitroderivat gewonnen werden. Die Reduktion des Nitrokörpers bereitete aber wegen der Schwerlöslichkeit des Stoffes und wegen des Umstandes, daß nicht nur die Reduktion an den Nitrogruppen, sondern auch an den CO-Gruppen eintreten und dadurch *uneinheitliche* Reaktionsprodukte entstehen konnten, Schwierigkeiten. Bis jetzt gelang die Reduktion am besten mit Phenylhydrazin; allerdings wurden unter diesen Umständen nicht nur die Nitrogruppen in Aminogruppen, sondern auch die Carbonylgruppen im Molekül in die entsprechenden Methylengruppen verwandelt.

Wir werden uns bemühen auch dieses Gebiet der direkt darstellbaren Substitutionsprodukte des Tribenzoylenbenzols weiter auszubauen.

### Experimenteller Teil.

#### Tribenzoylenbenzol aus Phthalylessigsäure.

Auf Grund von Vorversuchen, in denen systematisch Schwefelsäuremenge, Dauer und die Temperaturen der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Phthalylessigsäure<sup>17</sup> variiert wurden, hat sich folgendes Verfahren als am besten erwiesen:

a) Je 2 g rohe Phthalylessigsäure wurden in 40 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure (*d* 1'84) aufgelöst und das Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur unter Chlorcalciumverschluß stehen gelassen. Hierauf wurde noch eine Stunde am Wasserbade erhitzt und das Kondensationsgemisch nach kurzem Abkühlen in etwa 200 cm<sup>3</sup> Wasser unter lebhaftem Rühren langsam eingegossen, um eine möglichst feine Verteilung des ausfallenden braungrünen Niederschlages herbeizuführen. Nun wurde bis nahe zum

Sieden erwärmt und solange 4·2% ig. Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, bis das Reaktionsgemisch einige Minuten hindurch rosarot gefärbt blieb; dies war nach dem Zusatz von etwa 90  $cm^3$  der Kaliumpermanganatlösung der Fall. Da beim Hinzufügen des Kaliumpermanganats starkes Aufschäumen des Reaktionsgemisches eintrat, durften jeweils nur 5—10  $cm^3$  Kaliumpermanganatlösung auf einmal hinzugefügt werden. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch solange mit einer konz. Lösung von schwefeliger Säure versetzt, bis die Manganniederschläge gelöst waren. Das Tribenzoylenbenzol fiel dabei als hellgrün-gelber, flockiger Niederschlag aus. Nach dem Absitzen des Niederschlages wurde die überstehende Flüssigkeit weitgehend abdekantiert, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gründlich ausgewaschen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug nach dem Trocknen bei 105° 63·63% d. Th. Die weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol, wozu 40 bis 45  $cm^3$  pro Gramm Substanz notwendig waren. Das in sehr gut ausgebildeten, langen schwefelgelben Nadeln kristallisierende Tribenzoylenbenzol wurde beim Abfiltrieren noch mehrmals mit Alkohol und Äther gewaschen; die Ausbeute betrug nach dem Trocknen 47—51% d. Th. Das Tribenzoylenbenzol ist in den gebräuchlichen niedersiedenden Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Methanol, Aceton, Essigester usw. fast unlöslich, es ist gut löslich in siedendem Nitrobenzol, Anilin, Dimethylanilin und Phenylhydrazin. Schmp. 444° (im Vakuum unkor.). (Lit. Schmp. 427<sup>18</sup>, 423—425<sup>7</sup>).

3·106 mg Sbst.: 9·64 mg  $CO_2$ , 0·94 mg  $H_2O$ .

$C_{27}H_{12}O_3$  (384·094). Ber. C 84·36, H 3·15.

Gef. „ 84·64, „ 3·38.

b) *Alkalische Aufarbeitung*: 1 g Phthalylessigsäure wurden in 10  $cm^3$  konz. Schwefelsäure gelöst und nach 24stündigen Stehen eine Stunde lang am Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf in 100  $cm^3$  kaltes Wasser gegossen, die Lösung zur Erleichterung der Abscheidung des Niederschlages kurz zum Sieden erhitzt und nach dem Absitzenlassen filtriert. Zur Befreiung von alkalilöslichen Stoffen, wurde der Niederschlag nun in einem Kölbchen wiederholt mit 5% ig. Kalilauge unter

<sup>18</sup> G. ERRERA u. A. VACCARINO, Gazz. chim. Ital. **39**, I (1909) 1, Chem. Zbl. I (1909) 753; G. ERRERA, Gazz. chim. Ital. **37**, II (1907) 618, Chem. Zbl. I (1908) 524.

Erwärmen ausgelaugt; nach dem Absitzenlassen wurde dann filtriert. Der am Filter verbliebene, in Alkali unlösliche, dunkelgrün gefärbte Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht; nach dem Filtrieren und Trocknen konnte so 0·37 g eines braungelb gefärbten Stoffes gewonnen werden, der aus 15 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol umkristallisiert, unter Einbeziehung des Mutterlaugenproduktes 0·29 g Tribenzoylenbenzols, das ist 43·05 % d. Th., ergab.

Die dunkelbraunen alkalischen Extrakte wurden in der Kälte mit 50 cm<sup>3</sup> 4·2 % ig. Permanganatlösung oxydiert, das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen und in der Wärme bis zur Auflösung der Manganniederschläge mit schwefeliger Säure versetzt. Dabei konnten noch 0·04 g Rohprodukt und nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol 0·02 g Rein-tribenzoylenbenzol gewonnen werden.

#### Tribenzoylenbenzol aus 1,3-Indandion-2-carbonsäureäthylester.

2 g 1,3-Indandion-2-carbonsäureäthylester<sup>19</sup> wurden mit 30 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure versetzt und zwei Stunden am Wasserbade erwärmt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde in 200 cm<sup>3</sup> kaltes Wasser eingerührt und sodann in der Kälte mit 40 cm<sup>3</sup> 4·2 % ig. Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Nach der früher besprochenen Aufarbeitungsmethode [siehe Abschnitt a)] konnten 0·7 g Rohprodukt gewonnen werden. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol gelang es, daraus 0·65 g (d. s. 55·35 % d. Th.) an reinem Tribenzoylenbenzol darzustellen.

Die Aufarbeitung des in Wasser gegossenen Kondensationsgemisches kann auch nach der alkalischen Arbeitsmethode erfolgen: Der sich beim Eingießen in das Wasser bildende Niederschlag wurde am Filter mit 1·5 % ig. Natriummethylatlösung erschöpfend ausgelaugt, wozu im ganzen ca. 60 cm<sup>3</sup> der Lösung notwendig waren. Der nunmehr am Filter unlöslich verbliebene Rückstand ergab nach dem Trocknen aus Nitrobenzol umkristallisiert 0·64 g reines Tribenzoylenbenzol (54·49 % d. Th.). Schmp. 444° (im Vakuum unkor.).

<sup>19</sup> W. WISLICENUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 20 (1887) 593.

### Tribenzoylenbenzol aus dem Dinatriumsalz der 1,3-Indandion-2-carbonsäure.

2 g des Dinatriumsalzes der 1,3-Indandion-2-carbonsäure wurden in 30  $cm^3$  konz. Schwefelsäure eingetragen. Dabei erwärmte sich die Lösung etwas und es begann Kohlendioxyd zu entweichen. Nach etwa einhalbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das Kondensationsgemisch in 200  $cm^3$  Wasser gegossen, der ausfallende Niederschlag filtriert und der am Filter verbliebene Rückstand mit 1·5 % ig. Natriumethylatlösung erschöpfend ausgelaugt. Das anfangs schwarzviolett gefärbte Filtrat wurde bei weiterem Auslaugen dunkelgrün; der in der Methylatlösung unlösliche Anteil (0·5 g) wurde nun aus 22  $cm^3$  Nitrobenzol umkristallisiert und ergab 0·45 g reines, in leuchtend gelben Nadeln kristallisierendes Tribenzoylenbenzol. (Ausbeute 41·13 % d. Th.) Schmp. 444° (im Vakuum unkor.).

Die Aufarbeitung des in Wasser gegossenen Reaktionsgemisches konnte auch in der Weise durchgeführt werden, daß bei dem Ansatz gleicher Mengen wie oben die Entfernung der Begleitstoffe durch Oxydation mit 37  $cm^3$  4·2% ig. Kaliumpermanganatlösung erfolgte. Nach dem Auflösen der Manganniederschläge mit schwefeliger Säure wurde das Rohprodukt aus Nitrobenzol umkristallisiert und ergab in 33·51% ig. Ausbeute reines Tribenzoylenbenzol. Schmp. 444° (im Vakuum unkor.).

### Nitrierung des Tribenzoylenbenzols.

3 g Tribenzoylenbenzol wurden in 75  $cm^3$  rauchende Salpetersäure eingetragen und in einem Kölbchen über kleiner Flamme bis zur Lösung gelinde erwärmt. Nach kurzer Zeit fällt der Nitrokörper als schwerer, leuchtend gelb gefärbter kristalliner Niederschlag aus. Nun wurde noch weitere 2 Stunden am Wasserbade erhitzt und dann der Niederschlag durch eine Glasfrittennutsche filtriert. Der gewaschene und getrocknete Rückstand (2·57 g) wurde aus 500  $cm^3$  Nitrobenzol umkristallisiert und ergab 2·53 g des in großen, gut ausgebildeten hellgelben Nadeln kristallisierenden Trinitro-tribenzoylenbenzols. Schmp. 416°, langsame Zersetzung (im Vakuum unkor.). Es ist unlöslich in den meisten niedriger siedenden organischen Lösungsmitteln, schwerlöslich in siedendem Pyridin und Chlorbenzol, etwas leichter löslich in siedendem Nitrobenzol, Dimethylanilin und Chinolin.

6·286 mg Subst.: 1·05 mg H<sub>2</sub>O, 14·34 mg CO<sub>2</sub>.

4·888 mg Subst.: 0·344 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (735 mm 14·5°).

C<sub>27</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (519·094). Ber. C 62·42, H 1·75, N 8·09.

Gef. „ 62·22, „ 1·86, „ 8·07.

Das bei der Darstellung des Trinitro-tribenzoylenbenzols gewonnene Salpetersäure-Filtrat wurde in Wasser gegossen und ergab einen amorphen Niederschlag (1·22 g), aus dem jedoch bis jetzt einheitliche Stoffe noch nicht isoliert werden konnten. Schmp. 218°, Sinterung 226° Zersetzung.

### Reduktion des Trinitro-tribenzoylenbenzols.

0·5 g Trinitro-tribenzoylenbenzols wurden in 109 g frisch destilliertem Phenylhydrazin eingetragen, bis zur vollständigen Lösung des Nitrokörpers erwärmt und sodann kurz aufgeköcht. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich ein in roten, zu Büscheln angeordneten Nadeln kristallisierender Körper ab, der jedoch, da er langsam verkohlte, keinen zur Identifizierung geeigneten Schmelz- oder Zersetzungspunkt zeigte. Wenn man das Reaktionsgemisch etwa 15 Minuten im Sieden erhielt, fiel beim Abkühlen nicht mehr der rote Niederschlag, der wohl ein Zwischenprodukt der Reduktion war, aus. Als nun die Phenylhydrazinlösung im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeeengt wurde, schied sich ein in schwach gelb gefärbten, gut ausgebildeten Nadeln kristallisierender Stoff ab, der am Filter mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Zur Reinigung wurde der Körper in wenig Pyridin oder Chinolin gelöst; beim Versetzen der Lösung mit Methanol konnte er dann in weißen Kristallen erhalten werden; er ist in Anilin, Nitrobenzol, Pyridin, Chinolin löslich, mit Eisenchlorid färbt er sich beim Erwärmen grün; nach einiger Zeit fällt ein grüner Niederschlag aus. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich der Körper grün, auf Zusatz eines Tropfens konz. Salpetersäure schlägt die Farbe nach violett um. Schmp. 463° (im Vakuum unkor.).

6·114 mg Subst.: 18·743 mg CO<sub>2</sub>, 3·065 mg H<sub>2</sub>O.

4·859 mg Subst.: 0·474 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (728 mm 19°).

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub> (378·188). Ber. C 83·69, H 5·46, N 10·85.

Gef. „ 83·61, „ 5·60, „ 10·71.

*Acetat:* 0·03 g Triamino-tribenzoylenbenzol wurden mit 20 cm<sup>3</sup> frischdestilliertem Essigsäureanhydrid versetzt und 3<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden

am Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde nun mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und der dabei erhaltene Niederschlag nach dem Abfiltrieren und Trocknen aus 14  $cm^3$  Nitrobenzol umkristallisiert. Ausbeute 0.016 g. Schmp. 390—400° unter Zersetzung (im Vakuum unkorrt.).

2.079 mg Sbst. : 5.864 mg  $CO_2$ , 0.965 mg  $H_2O$ .

4.343 mg Sbst. : 0.330  $cm^3$   $N_2$  (727 mm 22°).

$C_{33}H_{27}N_3O_3$  (513.235). Ber. C 77.16, H 5.30, N 8.18.

Gef. „ 76.93, „ 5.19, „ 8.23.