

## Mittheilungen.

### 215. S. Gabriel und Ernst Leupold: Umwandlungen des Aethindiphtalids. II.

(Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium.)

[Vorgetragen in der Sitzung am 25. April von Hrn. S. Gabriel.]

Isoäthindiphtalid,  $C_{18}H_{10}O_4$ ,

bildet sich, wie bereits in der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> bemerkt worden ist, bei der Umlagerung des Aethindiphtalids mit Natriummethylat in einer Ausbeute von etwa 20 pCt. Dass die Substanz thatsächlich vorlag, wurde zunächst durch Analysen eines aus Nitrobenzol umkrystallisirten Präparates

I. 0.1535 Sbst.: 0.4187  $CO_2$ , 0.0516  $H_2O$ .

II. 0.2134 „ 0.5798 „ 0.0702 „

$C_{18}H_{10}O_4$ . Ber. C 74.48, H 3.45,  
Gef. „ 74.39, 74.10, „ 3.74, 3.66,

und dann auf Grund der von W. Roser<sup>2)</sup> gegebenen ausführlichen Beschreibung der Eigenschaften des Isoäthindiphtalids erkannt. Es sei an dieser Stelle nur bemerkt, dass der Körper ziegelrothe, feine Nadelchen darstellt, aus siedendem Nitrobenzol oder Aethylbenzoat in derberen, flachen, rothen, grünschimmernden Nadeln anschießt, sich nur spurenweise in kochendem Eisessig löst und von kochender Kalilauge in kleinen Mengen mit tiefvioletter Farbe gelöst wird. Der Körper schmilzt bei  $346 - 347^{\circ}$  (uncorr.), sublimirt in granatrothen flachen Nadelchen, liefert beim schnellen Erhitzen gelbgrüne, rothgesäumte Dampfvolken, löst sich in Vitriolöl mit eosinrother, in stark rauchender Schwefelsäure mit grünblauer, in einem Gemisch beider mit blauvioletter Farbe. In allen diesen sauren Lösungen bleibt selbst nach stundenlangem Erhitzen auf  $100^{\circ}$  das Isoäthindiphtalid anscheinend unverändert, denn beim Verdünnen derselben mit Wasser fällt ein ziegelrother Niederschlag aus, der alle Eigenschaften des Ausgangsmaterials, z. B. seine Sublimirbarkeit, zeigt.

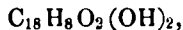
Im Besitz grösserer Mengen der schönen Substanz haben wir versucht, ihre Constitution aufzuklären.

Zur besseren Uebersicht und zum bequemerem Verständniss der gewählten Benennungen schicken wir dem experimentellen Theile der Arbeit eine Zusammenstellung ihrer wesentlichsten Ergebnisse voraus.

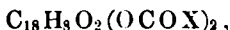
<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1160.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2774.

Das Isoäthindiphtalid enthält zwei Hydroxyle, hat also die Formel



denn es liefert eine Dibenzoyl- und Diacetyl-Verbindung,



[X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> resp. CH<sub>3</sub>], ferner wird es durch Phosphoroxychlorid unter Austausch von 2 (OH) gegen Cl<sub>2</sub> in



übergeführt.

Durch Reduction mit glühendem Zinkstaub liefert es den Kohlenwasserstoff

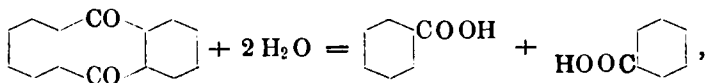


der durch nochmalige Zinkstaubdestillation in

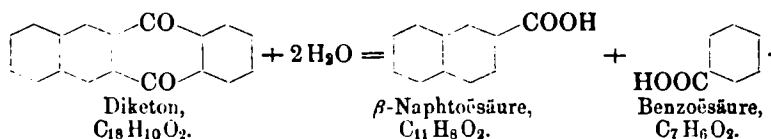


übergeht; letzterer kann auch direct aus dem Isoäthindiphtalid durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor erhalten werden.

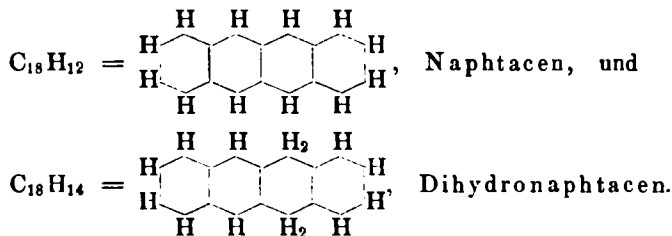
Der Körper C<sub>18</sub>H<sub>14</sub> enthält 2 Methylengruppen, da er sich durch Chromsäure zu einem Diketon, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, oxydiren lässt. Wie nun das Anthrachinon nach Gräbe und Liebermann<sup>1)</sup> durch Kali bei 250° ziemlich glatt in Benzoësäure übergeht



zerfällt das Diketon C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> unter ähnlichen Bedingungen in β-Naphtoësäure und Benzoësäure; dieser Vorgang findet einen ungezwungenen Ausdruck in folgender Gleichung:

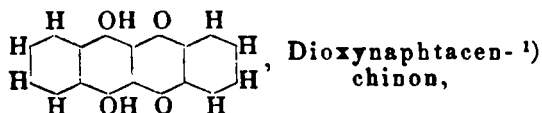


Das Diketon möge daher Naphtacenchinon genannt werden. Für die beiden Kohlenwasserstoffe C<sub>18</sub>H<sub>12</sub> und C<sub>18</sub>H<sub>14</sub> ergeben sich hiernach die folgenden Formeln und Namen:

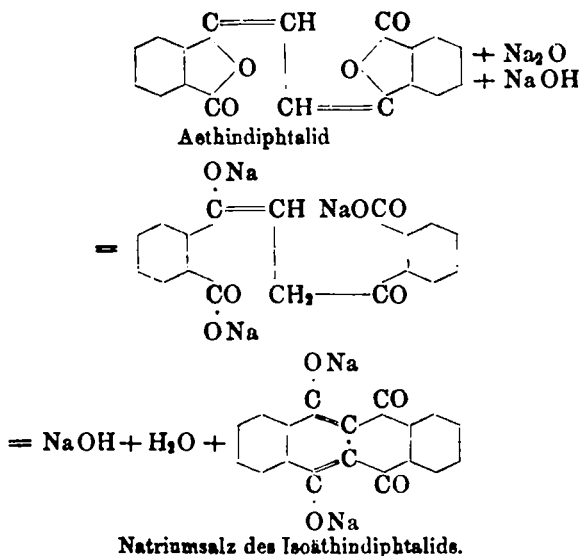


<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 160, 129.

Als dihydroxyliertes Diketon,  $C_{18}H_8O_2(OH)_2$ , ist das Isoäthindiphtalid,



zu formuliren, dessen Entstehung aus dem Aethindiphtalid unter dem Einflusse des Natriummethylats beispielsweise wie folgt versinnbildlicht werden kann:



Thatächlich ist ja, wie aus der ersten Abhandlung (S. 1161) zu ersehen, im Reactionsproduct aus Natriumäthylat und Aethindiphtalid das Isoäthindiphtalid zunächst als dunkelgefärbte Natriumverbindung enthalten, die erst beim Waschen mit heissem Wasser, schneller beim Zusatz von Salzsäure die rothe Farbe des freien Isoäthindiphtalids annimmt. Ausserdem gelang es uns, ein Alkalisalz des Isoäthindiphtalids, welches allerdings nur ein Atom Alkalimetall enthält, zu fassen. Bedarf aber selbst der Mechanismus der Entstehung des Isoäthindiphtalids noch genauerer Prüfung, so steht doch so viel fest, dass die Hydroxyle sich nur in der ihnen durch die gegebene Formel zugeschriebenen Stellung am Naphtacengerüst befinden können; eine Wanderung der Hydroxyle in den Benzolring der Phtalsäurereste ist

<sup>1)</sup> Ueber ein gelbes Isomeres, für das, neben anderen Formeln, auch die obige Constitutionsformel in Aussicht genommen wird, vergl. L. Knorr und M. Scheidt, diese Berichte 27, 1167.

nicht bloss unwahrscheinlich, sondern wird auch ausgeschlossen durch die Beobachtung, dass das Isoäthindiphtalid bei der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd, Natronkalk resp. Salpetersäure lediglich Phtalsäure resp. Benzoësäure ergibt.

#### I. Isoäthindiphtalid und Wasserstoffsuperoxyd.

1.4 g Isoäthindiphtalid werden mit 100 ccm Wasser und 20 ccm 33-procentiger Kalilauge gekocht, wobei die Substanz nur in kleinen Mengen mit tiefvioletter Farbe in Lösung geht, während die Hauptmenge als dunkles Kaliumsalz (s. unter II) ungelöst bleibt. Auf Zusatz von 20 ccm 2 1/2-proc. Wasserstoffsuperoxyd verblasst die Farbe sehr schnell, und beim Kochen über freiem Feuer verschwindet in wenigen Minuten das Ungelöste bis auf Spuren. Nach 5 Minuten ist die Lösung nur noch schwach violett; sie wird filtrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt eine krystallinische Säure, welche sich nach dem Umkrystallisiren durch Schmelzpunkt und Fluoresceïnreaction als Phtalsäure erweist.

#### II. Isoäthindiphtalid und Salzsäure resp. Alkali.

Die genannte Verbindung wird durch 6-stündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder mit einem Gemisch dieser Säure und Eisessig auf 250° nicht merklich angegriffen.

Um ein Kaliumsalz des Isoäthindiphtalids zu erhalten, vertheilt man 1 g der Verbindung in 200 ccm 50-procentigem Alkohol, erhitzt das Ganze zum Sieden und fügt ca. 8 ccm 2,5-fach normales alkoholisches Kali hinzu. Die tief violettere Lösung wird siedend filtrirt und lässt beim Erkalten schwarze, im durchfallenden Lichte violette, feine Nadeln ausfallen. Sie stellen nach dem Abwaschen mit Alkohol eine dunkelbroncefarbene, grünlichbraun schimmernde Masse dar, werden durch Wasser, besonders in der Wärme, in Kali und Isoäthindiphtalid gespalten und gaben nach dem Trocknen den folgenden auf  $C_{18}H_9KO_4$  stimmenden Werth: 0.4450 g Sbst.: 0.1006 g KCl.

$C_{18}H_9KO_4$ . Ber. K 11.89. Gef. K 11.91.

Selbst bei ziemlich hoher Temperatur widersteht Isoäthindiphtalid der Wirkung des Alkalis; so stellt eine innige Mischung von Isoäthindiphtalid und Kaliumhydrat nach einstündigem Erhitzen auf 300° eine schiefergraue Masse dar, die mit Wasser eine tiefviolette Lösung giebt, also noch viel unzersetzte Substanz enthält; diese scheidet sich beim Einleiten von Kohlensäure in rothen Flocken wieder aus.

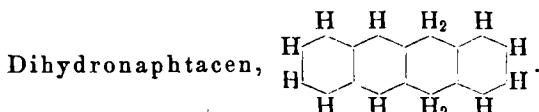
Wird dagegen Isoäthindiphtalid (4 g) mit Natronkalk (10 g) unter Zusatz einiger Tropfen Wasser innig verrieben und die dunkelviolette Mischung im Salpeterbade auf 390—400° erhitzt, so wird sie

allmählich (in ca. 2 Stunden) völlig weiss; in dem wässrigen Auszug des Productes lässt sich nach dem Ansäuern mit Salzsäure ein Säuregemisch mittels Aethers ausziehen, in dem Benzoësäure und Phtalsäure nachzuweisen sind.

### III. Isoäthindiphtalid und Jodwasserstoffsäure.

Die genannten Substanzen liefern, unter Zusatz von Phosphor erhitzt, Dihydronaphtacen,  $C_{18}H_{14}$ , wie in der Einleitung erwähnt worden ist. Doch verdient bemerkt zu werden, dass dieser Kohlenwasserstoff ziemlich rein und in guter Ausbeute nur unter den weiter unten beschriebenen Bedingungen entsteht: Bleibt man unterhalb der angegebenen Temperatur, so entsteht ausserdem noch eine sauerstoffhaltige Verbindung, die aus Benzol in rubinrothen Nadeln vom Schmp. ca.  $205^{\circ}$  anschießt und sich noch nicht völlig rein erhalten liess. Geht man andererseits über die vorgeschriebene Temperatur hinaus, so bilden sich Kohlenwasserstoffe, welche sehr leicht von Benzol und anderen Lösungsmitteln aufgenommen werden, zwischen  $130 - 140^{\circ}$  schmelzen, viel wasserstoffreicher als  $C_{18}H_{14}$  sind und noch weiterer Untersuchung bedürfen.

Zur Darstellung des Dihydronaphtacens werden je 3 g Isoäthindiphtalid und rother Phosphor innig verrieben, mit 22 ccm Jodwasserstoff (Sdp.  $127^{\circ}$ ) durchgerührt und im Rohr 3—4 Stunden auf etwa  $154 - 157^{\circ}$  erhitzt. Das Rohr öffnet sich mit starkem Druck und enthält neben Jodphosphonium farblose, in rothem Phosphor eingebettete Krystalle. Die abgewaschene und bei  $100^{\circ}$  getrocknete Masse wird mit 50 ccm Benzol ausgekocht, aus dem sich beim Erkalten farblose flache Nadeln oder Blättchen vom Schmp.  $206 - 207^{\circ}$  ( $1.4$  g) abscheiden. Der Körper destillirt bei ca.  $400^{\circ}$  und besteht aus



I.	0.1350 g	Sbst.:	0.4625 g	$CO_2$ ,	0.0775 g	$H_2O$ .
II.	0.1789 g	»	0.6125 g	»	0.1001 g	»
III.	0.1697 g	»	0.5848 g	»	0.0942 g	»
	$C_{18}H_{14}$ .	Ber. C	93.91,		H	6.09,
		Gef. »	93.44, 93.37, 93.99,	»	6.38, 6.22,	6.17.

Eine ebullioskopische, von Hrn. W. Landsberger ausgeführte Bestimmung ergab:

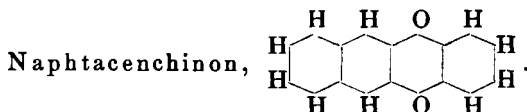
I.	0.137 g	Sbst.:	6.64 g	Benzol,	$0^{\circ}20$	$\Delta$ .
II.	0.2266 g	»	6.82 g	»	$0^{\circ}377$	»
III.	0.1154 g	»	6.20 g	»	$0^{\circ}198$	»
	$C_{18}H_{14}$ .	Ber.	230.	Gef.	275, 235,	251.

Der Kohlenwasserstoff löst sich schwer in siedendem Alkohol, besser in heissem Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in

heissem Nitrobenzol und Aethylbenzoat. Zuweilen haften ihm kleine Mengen einer gelbfärbenden Substanz an, von der er selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht völlig befreit werden kann, und die seinen Lösungen eine grünliche Fluorescenz verleiht. Er löst sich nicht in kalter, wohl aber in warmer Schwefelsäure auf und zwar mit dunkelmoosgrüner Farbe und unter Entwicklung von Schwefligsäure; in Wasser gegossen scheidet diese Lösung ein schwarzes pulveriges Gerinnsel ab.

### 1. Die Oxydation des Dihydronaphtacens

wird wie folgt ausgeführt. In eine siedend heisse, durch Rührwerk bewegte Lösung von 6 g Kohlenwasserstoff in 360 ccm Eisessig lässt man auf dem Wasserbade allmählich eine Lösung von 9 g Chromsäure in 9 ccm Wasser und 90 ccm Eisessig eintropfen. Schon in der Hitze scheiden sich citronengelbe, lange Nadeln ab, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt. Die Ausbeute beträgt ca. 5 g. Der neue Körper löst sich nur sehr schwer in siedendem Eisessig, schwer in kochendem Aceton und Benzol, leichter in heissem Nitrobenzol, aus dem er in gezahnten Nadeln anschießt. Er sublimirt in langen, orangegelben Nadeln, welche bei  $294^{\circ}$  (an einem kurzen, bis  $250^{\circ}$  eintauchenden Thermometer) zu einer orangegelben Flüssigkeit schmelzen und von Vitriolöl mit tiefrothvioletter Farbe gelöst werden. Die Analyse der sublimirten Substanz stimmt auf



0.1748 g Sbst.: 0.5355 g  $\text{CO}_2$ , 0.0619 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Ber. C 83.72, H 3.87.

Gef. » 83.55, » 3.94.

Das Chinon löst sich, ähnlich dem Anthrachinon, in siedendem Eisessig unter Zusatz von etwas Zinkstaub mit eosinrother Farbe auf, die beim Erkalten und Durchschütteln der Lösung immer wieder verschwindet.

### Umsetzungen des Naphtacenchinons.

a) *Kaliumhydrat* (6 g) und 1 g Chinon werden innig verrieben und im Diphenylamindampfbade ( $310^{\circ}$ ) 20 Minuten lang erhitzt. Die Masse sintert unter Grauviolettärbung zusammen und giebt mit Wasser gekocht eine tiefviolette, von unlöslichen Partikeln erfüllte Lösung. Leitet man jetzt Kohlensäure ein, so macht die Färbung einer röthlichen Fällung Platz, die anscheinend aus Isoäthindiphtalid (Dioxy-naphtacenchinon) besteht, also einem Oxydationsprocesse ihren Ur-

sprung verdankt. Die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung giebt heiss mit Salzsäure versetzt eine pulverige, krystallinische Fällung ( $A = 0.3$  g), die man noch warm abfiltrirt; dem Filtrat kann mit Aether Benzoesäure entzogen werden. Die Substanz (A) erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol durch ihren Schmp.  $181-182^{\circ}$ , durch den Schmelzpunkt des daraus bereiteten Methylesters ( $77-78^{\circ}$ ), sowie durch den Uebergang in Naphtalin (Schmp.  $81^{\circ}$ ) bei der Destillation mit Kalk als:  $\beta$ -Naphtoësäure.

b) *Salpetersäure*. 0.5 g Naphtacenchinon werden in 10 ccm Eisessig aufgeschlämmt und schnell mit 8—10 ccm rauchender Salpetersäure versetzt; es entsteht unter freiwilliger Erwärmung momentan eine Lösung, die sehr schnell zu einem Brei feiner gelber Nadeln (0.45 g) erstarrt. Sie werden mit Eisessig ausgewaschen und aus ca. 7.5 ccm siedendem Aethylbenzoat umkrystallisirt. Ihre Analyse stimmt annähernd auf ein

Nitronaphtacenchinon,  $C_{18}H_9(NO_2)_2O_2$ .

I. 0.1909 g Subst. : 0.5040 g  $CO_2$ , 0.0543  $H_2O$ .

II. 0.2003 g Subst. : 8 ccm N ( $18.5^{\circ}$ , 761.5 mm).

$C_{18}H_9NO_4$ . Ber. C 71.29, H 2.97, N 4.62.

Gef. » 72.00, » 3.16, » 4.63.

Der Körper sublimirt in schwefelgelben Nadeln, die oberhalb  $280^{\circ}$  dunkler werden und bei  $315^{\circ}$  zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

c) *Zinkstaubdestillation* verwandelt das Naphtacenchinon in die nämlichen Producte, wie sie aus Isoäthindiphtalid unter den gleichen Bedingungen entstehen (s. weiter unten), nämlich in  $C_{18}H_{12}$  (Naphtacen) und  $C_{18}H_{14}$  (Dihydronaphtacen), deren Trennung weiter unten beschrieben wird.

## 2. Dihydronaphtacen und Salpetersäure.

Zu einer Aufschlammung von 0.5 g  $C_{18}H_{14}$  in 10 ccm Eisessig werden unter Kühlung mit Wasser 2—3.5 ccm rauchende Salpetersäure bis zur eingetretenen Lösung geträpelt, dann erwärmt man das Ganze (nicht bis zum Sieden) und träpelt dabei unter Umschwenken Wasser ein, indem man jedesmal abwartet, bis die auftretende milchige Trübung wieder in Lösung gegangen ist. Hat man im Ganzen etwa 5 ccm Wasser zugesetzt, so beginnt die Mischung unter Abscheidung gelber Nadeln zu erstarren. Sie stellen nach dem Absaugen, Waschen mit Eisessig und Alkohol und Trocknen bei  $100^{\circ}$  ein gelbes Krystallpulver dar (0.45 g), lösen sich schwer in heissem Eisessig, besser in kochendem Essigsäureanhydrid, leicht in heissem Nitrobenzol und Aethylbenzoat. Aus letzterem (5 ccm) umkrystallisirt — wobei ein

Theil offenbar zerfällt, da sich beim Kochen nitröse Gase bemerkbar machen — bildet die Substanz citronengelbe, zu Sternen und Bündeln vereinte Nadeln, die sich oberhalb 200° verfärben und gegen 240° zu einer tiefrothen, zähen Flüssigkeit zusammensintern. Den Analysen zufolge

I. 0.1976 g Sbst. : 0.5181 CO<sub>2</sub>, 0.0622 H<sub>2</sub>O.

II. 0.1108 g Sbst. : 4.4 ccm N (17°, 760 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 71.29, H 2.97, N 4.62.

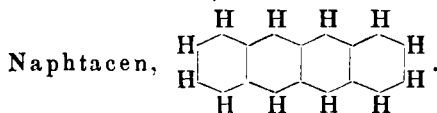
Gef. » 71.51, » 3.50, » 4.63.

ist der Körper nicht lediglich durch Nitrirung, sondern durch gleichzeitige Oxydation des Dihydronaphtacens entstanden und mit dem oben erwähnten Nitronaphtacenchinon, C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>(NO<sub>2</sub>)O<sub>2</sub>, vom Schmp. 315° isomer. Die Substanz soll weiter untersucht werden.

#### IV. Isoäthindiphtalid und Zinkstaub.

2 g Isoäthindiphtalid werden mit 50 g Zinkstaub vermischt in einer kleinen Retorte über dem Dreibrenner erhitzt. Man gewinnt dabei ein 0.75—0.8 g betragendes Destillat, welches eine orangegelbe, blättrig-krystallinische Masse darstellt. Sie wird fein pulverisirt mit 50 ccm Benzol  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler gekocht und heiss filtrirt, wobei ein rothgelber Rückstand (A) hinterbleibt; beim Erkalten scheidet das Filtrat rothgelbe oder goldgelbe Blättchen (B) in sehr geringer Menge ab, die mit (A) identisch sind. Lässt man das von (B) filtrirte Benzol freiwillig in einer flachen Schale verdunsten, so bleibt am Rande eine gelbliche unreine, in der Mitte dagegen eine farblose pulvrige Kruste zurück. Aus letzterer kann durch einmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig reines Dihydronaphtacen, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>, vom Schmp. 206—207° gewonnen werden.

Die Substanz (A) wurde durch Sublimation in einem hohen Platintiegel in Form orangegelber bis röthlichgelber Blättchen erhalten, welche gegen 335° schmelzen (der Schmelzpunkt wechselt mit der Geschwindigkeit des Erhitzens) und bei vorsichtigem Erhitzen ohne vorangehende Schmelzung sublimiren. Ihr Dampf ist grünlich gelb gefärbt. Die Substanz löst sich ähnlich wie Dihydronaphtacen beim Erwärmen in Vitriolöl mit moosgrüner Farbe und besteht aus



I. 0.1648 g Sbst.: 0.5697 g CO<sub>2</sub>, 0.0795 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1368 g » 0.4704 g » 0.0663 g »

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 94.74, H 5.26.

Gef. » 94.28, 93.78, » 5.36, 5.39.



Es muss dahingestellt bleiben, ob die Orangefarbe dem Naphtacen eigenthümlich ist; vielleicht wird sie nur durch geringe Beimengung einer sauerstoffhaltigen Verbindung hervorgerufen, auf welche die Analysenzahlen deuten, die als Summe nicht ganz 100, sondern nur 99.64 resp. 99.17 ergeben.

Auch das mit Naphtacen isomere Chrysen ist ja ursprünglich als gefärbte Substanz beschrieben worden. Später hat man allerdings thatsächlich farbige Kohlenwasserstoffe kennen gelernt<sup>1)</sup>.

Als das Naphtacen zur Zerstörung etwaiger Beimengungen von sauerstoffhaltigen Substanzen mit Natronkalk erhitzt wurde, blieb die Orangefarbe völlig unverändert.

Versucht man das Naphtacen farblos zu erhalten, indem man es mit der 50-fachen Menge Zinkstaub noch einmal und zwar über eine vorgelegte Schicht heißen Zinkstaubs aus dem Rohr destillirt, so geht es in Dihydronaphtacen über.

Als Naphtacen (0.5) in 10 ccm Eisessig aufgeschlämmt, allmählich ohne Kühlung mit 4 ccm rauchender Salpetersäure versetzt und die Lösung mit 20 ccm 40-procentiger Essigsäure vermischt wurde, schieden sich gelbe Nadeln aus. Diese erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren als stickstofffrei und bestanden der Analyse zufolge (0.1468 Sbst: 0.4395 CO<sub>2</sub>, 0.0560 H<sub>2</sub>O d. h. 81.65 C und 4.23, ber. C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 83.72 C, 3.87 H) aus nicht völlig reinem Naphtacenchinon; da die Substanz in gelben Nadeln sublimirte, sich in Vitriolöl mit roth-violetter Farbe löste und mit heissem Eisessig und Zinkstaub eine beim Erkalten wieder verblassende Eosinfarbe zeigte, liegt wohl unzweifelhaft jenes Chinon vor.

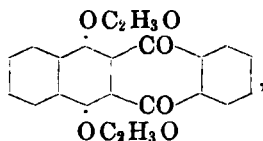
## V. Acylderivate des Isoäthindiphtalids.

1. In einem mit eingeschliffenem Kühlrohr versehenen Kolben kocht man 0.5 g Isoäthindiphtalid mit 40 ccm Essigsäureanhydrid; es tritt selbst nach 15 Minuten keine Lösung ein; fügt man aber jetzt einige Stäubchen Chlorzink hinzu, so ist in wenigen Augenblicken eine orangegelbe, klare Lösung entstanden. Nach halbstündigem Kochen lässt man sie erkalten, worauf sich orangegelbe Krystalle (0.5 g) abscheiden. Diese werden abgesogen, getrocknet, mit 10 ccm kaltem Chloroform geschüttelt, die entstandene Lösung von Spuren ungelöster Substanz abfiltrirt und mit

<sup>1)</sup> C. Graebe, diese Berichte 25, 3146 u. später.

50 ccm Ligroin versetzt; dabei fallen orangegelbe Nadelchen aus, welche aus

Diacetylisoäthindiphtalid = Diacetyldioxy-  
naphtacenchinon,



bestehen.

0.1613 g Sbst.: 0.4158 g CO<sub>2</sub>, 0.0551 g H<sub>2</sub>O.

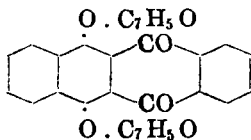
C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 70.59, H 3.74.

Gef. » 70.30, » 3.79.

Die Substanz beginnt bei etwa 215° unter Röthung zu sintern und fließt zwischen 220° bis etwa 235° zu einer tiefrothen Flüssigkeit zusammen, die bei dieser Temperatur unter Blasenwerfen allmählich krystallinisch erstarrt und dann selbst bei 260° noch nicht wieder schmilzt. Offenbar wird durch Erhitzen Isoäthindiphtalid zurückgebildet.

2. Durch Kochen von 10 g Benzoylchlorid mit 1 g Isoäthindiphtalid erhält man eine tiefrothe Lösung; sobald diese klar geworden, fügt man einige Körnchen Chlorzink hinzu, wodurch die Farbe mehr nach Gelbroth umschlägt, und kocht  $\frac{1}{4}$  Stunde lang. Die Flüssigkeit erstarrt jetzt beim Erkalten zu einem Brei orangegelber Nadeln, den man auf Thon absaugt (1 g). Aus 20 ccm siedendem Aethylbenzoat umkrystallisirt, bildet die Substanz citronengelbe, derbe Nadeln. Ihre Analysen deuten hinreichend sicher auf

Dibenzoylisoäthindiphtalid = Dibenzoyldioxy-  
naphtacenchinon,



I. 0.1961 g Sbst.: 0.5473 g CO<sub>2</sub>, 0.0652 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1900 g Sbst.: 0.5539 g CO<sub>2</sub>, 0.0678 g H<sub>2</sub>O.

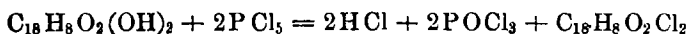
C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 77.11, H 3.61.

Gef. » 76.12, 76.64, » 3.69, 3.96.

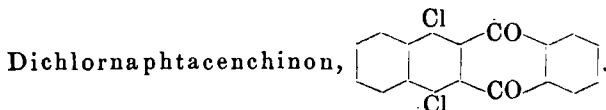
Der Körper sintert von ca. 320° an und schmilzt zwischen etwa 334—339°.

## VI. Isoäthindiphtalid und Phosphorpentachlorid.

Wenn man 2 g Isoäthindiphtalid mit 2 g Phosphorpentachlorid und 10 ccm Phosphoroxychlorid im Rohr  $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden auf  $145^{\circ}$  erhitzt, so erhält man einen von Flüssigkeit durchsetzten Kuchen langer, gelblicher Nadeln. Nach dem Absaugen und Abwaschen mit Alkohol lösen sie sich wenig in siedendem Alkohol, recht schwer auch in kochendem Eisessig (etwa 150 Th.), leicht in heissem Nitrobenzol oder Aethylbenzoat, aus dem abgeflachte, strohgelbe Nadeln anschliessen. Zur Reinigung der zuweilen schmutzig gelbgrün gefärbten Substanz empfiehlt es sich, sie aus Eisessig umzukrystallisiren. Der Körper hat sich nach der Gleichung



gebildet, ist also:



I. 0.1890 g Sbst.: 0.4550 g  $\text{CO}_2$ , 0.0412 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.1801 g Sbst.: 0.1578 g AgCl.

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Ber. C 66.05, H 2.44, Cl 21.71.

Gef. » 65.66, » 2.44, » 21.68.

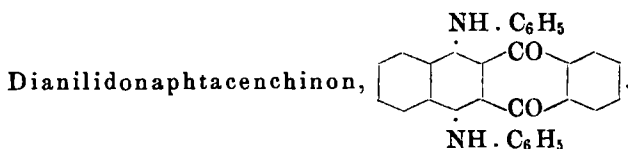
Die Verbindung schmilzt bei  $252$ — $254^{\circ}$  (corrigirt:  $259$ — $260^{\circ}$ ) und löst sich in Vitriolöl mit Eosinfarbe. Ihre Lösung in heissem Eisessig wird durch Kochen mit Zinkstaub violettroth; diese Färbung verschwindet immer wieder, sobald man die Lösung abkühlt und durchschüttelt.

Durch Jodwasserstoffsäure (Sdp.  $127^{\circ}$ ; 9 ccm) und Phosphor (1 g) wird der Dichlorkörper (1 g) in 3 Stunden bei  $132^{\circ}$  zu Dihydronaphtacen,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ , reducirt.

Auf einem Austausch der beiden Halogenatome beruht auch die folgende Umsetzung:

1 g Dichlornaphtacenchinon und 5 g Anilin werden 10 Minuten lang im Anilindampf erhitzt; es entsteht eine schwarzviolette Lösung, die beim Erkalten erstarrt. Man kocht sie mit etwa 20 ccm Eisessig und filtrirt heiss, wobei 0.8 g eines dunkelvioletten Krystallpulvers auf dem Filter bleiben. Aus 100 ccm siedendem Eisessig fällt die Substanz beim Erkalten in braunen, kupferglänzenden Blättchen aus, die gegen  $245^{\circ}$  schmelzen, im durchfallenden Lichte grau-violett

sind, und deren Analysen, trotz der etwas zu niedrigen Werthe für Kohlenstoff, sich nur deuten lassen auf



- I. 0.1597 g Sbst.: 0.4756 g CO<sub>2</sub>, 0.0709 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0.1514 g Sbst.: 0.4500 g CO<sub>2</sub>, 0.0640 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0.1758 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 759 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.82, H 4.52, N 6.36.  
 Gef. » 81.22, 81.06, » 4.93, 4.69, » 6.46.

## VII. Isoäthindiphtalid und Salpetersäure.

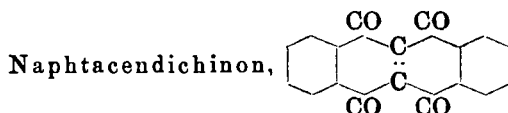
Isoäthindiphtalid (2 g) wird beim Einschütten in rauchende Salpetersäure (15 ccm) gelöst, ohne dass starke Erwärmung sich bemerklich macht. Man lässt die dunkelrothe Flüssigkeit  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen und giesst sie dann in 30 ccm Eisessig, wobei ein Krystallbrei entsteht. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol stellt er eine filzige Masse dar, die aus hell lederbraunen, flachen, rechtwinklig abgeschnittenen Nadeln oder Spiessen besteht (1.7 g). Die Substanz ist nahezu nicht löslich in Alkohol, etwas besser in Eisessig, krystallisirt aus siedendem Nitrobenzol oder Aethylbenzoat in kastanienbraunen, quadratischen oder oblongen Tafeln, sublimirt in gelblichen quadratischen Blättchen, sintert von ca. 325° an und schmilzt gegen 330—333° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit. Die Substanz ist stickstofffrei (0.3134 g gaben bei der Stickstoffbestimmung ca. 0.5 ccm Gas,  $\frac{1}{2}$  d. i. ca. 0.2 pCt., also einen Werth, der innerhalb der üblichen Fehlergrenzen liegt). Die übrigen Analysen ergaben:

- I. 0.1518 Sbst.: 0.4154 C<sub>2</sub>O, 0.0391 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0.2022 » 0.5472 » 0.0515 »  
 III. 0.1825 » 0.4957 » 0.0479 »  
 IV. 0.1848<sup>1)</sup> » 0.5011 » 0.0492 »  
 V. 0.1965 » 0.5372 » 0.0530 »

Gefunden					Ber. für
I.	II.	III.	IV.	V.	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
C 74.63	73.81	74.08	73.95	74.56	75.00.
H 2.86	2.83	2.92	2.96	3.00	2.78.

<sup>1)</sup> Mit Kupferoxyd gemischt.

Wie man sieht, nähern sich die gefundenen Werthe meist nur bis auf ca. 1 pCt. Kohlenstoff der Formel  $C_{18}H_8O_4$ , welche um 2 H ärmer ist als diejenige des Isoäthindiphtalids, und einem



entspricht.

Dass die ausgezeichnet krystallisirende Verbindung jedenfalls noch in sehr naher Beziehung zum Isoäthindiphtalid steht, zeigen folgende Umsetzungen:

1. Sie wird durch 3-stündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in guter Ausbeute (0.3 g umkrystallisirter Substanz aus 0.5 g Dichinon) zu Isoäthindiphtalid reducirt.

2. Mit Kali vermischt und auf  $300^{\circ}$   $\frac{1}{2}$  Stunde lang erhitzt, giebt das Dichinon eine schiefergraue Masse; diese löst sich partiell in Wasser mit Purpurfarbe; die Lösung giebt mit Kohlensäure eine blutrothe Fällung von den Eigenschaften des Isoäthindiphtalids.

3. Schlämmt man 0.5 g Dichinon mit 600 ccm heissem Wasser und 30 ccm 33-procentiger Kalilauge auf, so färben sich die Kryställchen zunächst tief schwarz und die Lösung erscheint kaum gelb; erhitzt man jetzt zum Kochen, so lösen sich die schwarzen Partikelchen bis auf Spuren mit tiefvioletter Farbe auf, und aus der heiss filtrirten Lösung scheidet Salzsäure Isoäthindiphtalid in zinnoberrothen Flocken aus.

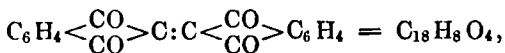
Während bei gewöhnlicher Temperatur das Dichinon aus dem Isoäthindiphtalid (2 g) und Salpetersäure (15 ccm) entsteht, bilden sich bei  $100^{\circ}$  je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Producte; so gewinnt man, wenn die salpetersaure Lösung 15 Minuten auf dem Wasserbade belassen — wobei reichlich nitröse Gase entweichen — und dann in 15 ccm Eisessig gegossen wird, ein farbloses, stickstoffhaltiges Krystallpulver, das noch näher zu untersuchen ist. Hat dagegen die salpetersaure Lösung  $1\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade gestanden, so gesteht sie beim Erkalten zu einem gelblich-weissen Krystallbrei, der beim Umkrystallisiren reichlich Phtalsäure liefert.

### VIII. Isoäthindiphtalid und Indenigo.

C. Liebermann <sup>1)</sup> hat jüngst die Vermuthung ausgesprochen, V. Kaufmann's Indenigo (Diphtalyläthen) sei identisch mit dem von Nathanson beschriebenen rothen Nebenproduct der Bisdiketohydrindendarstellung. Nachdem sich dies Nebenproduct durch die voran-

<sup>1)</sup> C. Liebermann, diese Berichte 30, 3137.

gehende Untersuchung als Isoäthindiphtalid,  $C_{18}H_{10}O_4$ , erwiesen hat, also 2 H mehr enthält, als die dem Indenigo zugeschriebene Formel:



verlangt, schien es uns angezeigt, die beiden Körper in Substanz mit einander zu vergleichen.

Zu dem Ende bereiteten wir uns Indenigo im Wesentlichen nach Kaufmann's Vorschrift, wie folgt. 5 g Diketohydrinden wurden in 40 ccm n.-Kali kalt gelöst und zu der gelbrothen Lösung 11.25 g fein gepulvertes 80-procentiges Kalumpersulfat sehr allmählich in kleinen Portionen unter tüchtigem Umschwenken hinzugesetzt, indem man jedesmal, sobald die Flüssigkeit trüb (d. i. sauer) zu werden begann, cubikcentimeterweise n.-Kali (im Ganzen 40 ccm) hinzufliessen liess. Dabei war die Flüssigkeit von selbst warm und dunkelbraun geworden und hatte sich schliesslich mit einer schwarzbraunen klümprigen Masse erfüllt. Sie wurde nun 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtrirte dann die dunkle Masse ab, wusch sie zuerst mit heissem Wasser, und sobald dies nahezu farblos ablief, mit heissem, etwas Kali enthaltendem Wasser ab, welches anfangs schwarzbraun, schliesslich violetroth ablief. War die Farbe des Filtrates nur noch schwach violett, so wurde das auf dem Filter verbliebene schwarze Pulver abgeklatscht und in einem Mörserchen innig mit Eisessig verrieben, wobei es eine braunrothe Farbe annahm. Nun spülte man das braunrothe Product (A) mit 150—180 ccm Eisessig in einem Kolben und kochte, wobei es schliesslich bis auf Spuren in Lösung ging, die röthliche Farbe mit grünlicher Fluorescenz zeigte und heiss filtrirt beim Erkalten ziegelrothe Nadelchen (0.12—0.15 g) ausfallen liess.

Das so erhaltene Indenigo sublimirt beim Erhitzen im Platintiegel in zarten, tiefrothen Nadelchen, die sich in Vitriolöl mit eosinrother Farbe und Fluorescenz, in rauchender Schwefelsäure mit blavioletter, in kochender Kalilauge mit tiefvioletter Farbe lösen, bei 335° sintern und bei 342° schmelzen. Alle diese Eigenschaften zeigt auch das reine Isoäthindiphtalid, welches nur wenig höher, d. h. bei 346—347° schmilzt.

Eine zweite Portion (0.7 g) des braunrothen Präparates (A) versuchten wir durch Umkrystallisiren aus 40 ccm siedendem Nitrobenzo zu reinigen; die Lösung schied beim Abkühlen granatrothe, grünschimmernde Nadeln aus, denen sich beim völligen Erkalten geringe Mengen citronengelber Nadeln beimischten. Das Ausgeschiedene wurde dann nochmal in heissem Nitrobenzol gelöst und die rothe, erste Krystallisation noch lauwarm abgesogen. Die Analysen (s. unten I und II) dieses Präparates lassen ersehen, dass es zwar im Kohlen-

stoffgehalt dem Indenigo,  $C_{18}H_8O_4$ , etwas näher kommt, als dem Isoäthindiphtalid,  $C_{18}H_{10}O_4$ , dagegen deutet der Wasserstoffgehalt zweifellos auf letztere Formel. Das Präparat scheint auch im Hinblick auf seine sonstigen Eigenschaften wesentlich aus Isoäthindiphtalid zu bestehen. Nachdem wir uns nun überzeugt hatten, dass die gelben Antheile des Präparates im Gegensatz zum Isoäthindiphtalid von heissem alkoholischem Kali nicht gelöst werden, reinigten wir eine neue Portion (A) wie folgt. Es wurde 1 g der feinerriebenen Substanz (A) mit 200 ccm 50-procentigem Alkohol und 8 ccm 2.5-fachnormalem alkoholischem Kali gekocht, die tief-violette Lösung vom gelbröthlichen Rückstande filtrirt und heiss mit Salzsäure übersättigt. Das dabei ausfallende zinnoberrothe Pulver (0.4 g) lieferte beim Umkrystallisiren aus 40 ccm siedendem Nitrobenzol 0.25—0.3 g granatrothe Nadeln, deren Analyse (III) sehr gut auf Isoäthindiphtalid stimmte.

- I. 0.1467 g Sbst.: 0.4021 g  $CO_2$ , 0.0495 g  $H_2O$ .  
 II. 0.1409 g Sbst.: 0.3871 g  $CO_2$ , 0.0488 g  $H_2O$ .  
 III. 0.1450 g Sbst.: 0.3945 g  $CO_2$ , 0.0490 g  $H_2O$ .

Ber. für		Gefunden		
Isoäthindiphtalid, $C_{18}H_{10}O_4$		I	II	III
C	74.48	74.75	74.93	74.20
H	3.45	3.75	3.85	3.76

Ber. für		Gefunden	
Indenigo, $C_{18}H_8O_4$		von Kaufmann <sup>1)</sup>	
C	75.00	75.1	
H	2.78	3.3	

Wir haben schliesslich das aus Eisessig umkrystallisirte Indenigo mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Stäubchen Chlorzink nach Maassgabe der bei der Acetylirung des Isoäthindiphtalids (siehe oben) befolgten Vorschrift gekocht und dabei orangegelbe Nadeln erhalten, welche im Aussehen und im Verhalten beim Schmelzpunktnehmen mit dem Diacetylisoäthindiphtalid übereinstimmten.

Wir sind daher der Ueberzeugung, dass Indenigo und Isoäthindiphtalid identisch sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 387.