

Derivate dieses ungesättigten, sechsgliedrigen, schwefelhaltigen Ring-systems ausgehend von der β -Sulfid-dicrotonsäure herzustellen¹).

Bei der Ausführung eines Teiles der beschriebenen Versuche unterstützte mich Hr. Dr. H. C. Rauch, dem ich hierfür meinen besten Dank ausspreche.

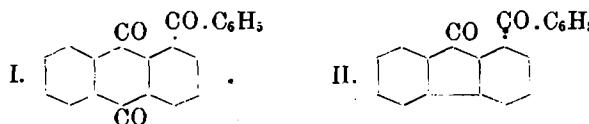
219. Alfred Schaarschmidt: Neue Darstellungsweise von Allochrysoketon-carbonsäure und ihren Derivaten.

Intramolekulare Friedel-Craftssche Reaktion bei Säure-anhydriden.

(Experimentell bearbeitet zum Teil gemeinschaftlich mit N. Irineu.)
[Aus dem Technisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1915.)

In einer vor kurzem veröffentlichten Abhandlung: »Über Benzoylanthrachinone²) wurde gezeigt, daß in 1- bzw. 2-Stellung benzoylierte Anthrachinone sich scharf voneinander durch das Verhalten sauren Reduktionsmitteln gegenüber unterscheiden. Die 2-Derivate geben in der Hauptsache Anthranolderivate, die 1-Derivate (vergl. Formel I) dagegen liefern intensiv blau bis blauviolett gefärbte Reduktionsprodukte. Über die Natur dieser letzteren ist ein abschließendes Urteil noch nicht gefällt worden; doch dürften sie nach den in einer vorläufigen kurzen Mitteilung³) enthaltenen Resultaten als Pinakonderivate anzusprechen sein. Zur weiteren Aufklärung dieser farbigen Reduktionsprodukte und in der Absicht, auch andere Polyketone zum Vergleich heranzuziehen, habe ich dann die Reaktion auf ähnlich konfigurierte Körper zu übertragen versucht und zwar zunächst auf Halbchinone der Formel II:



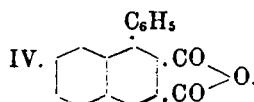
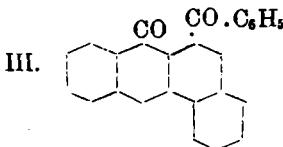
Die für die Darstellung eines Benzoyl-1-fluorenons nötige Fluorenon-1-carbonsäure ist jedoch derart schwer zugänglich — Fittig

¹) H. Scheibler und W. Bube, B. 48, 1445 [1915].

²) Schaarschmidt, B. 48, 881 [1915].

³) Schaarschmidt, B. 48, 973 [1915]: Eine neue Klasse gefärbter Reduktionsprodukte von Benzoyl-1-anthrachinonen bzw. Phthaloyl-2,3-benzophenonen, I.

und Liepmann¹⁾ erhielten sie aus dem Fluoranthen durch Oxydation —, daß dieser Weg zunächst nicht in Betracht kam. Leichter ist schon ihr Naphtho-Derivat der Formel V, die von Stobbe zuerst dargestellte Allochrysoketon-carbonsäure²⁾ aus Phenylpropionsäure über



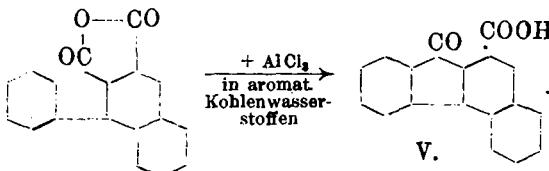
deren Polymerisationsprodukt, das 1-Phenyl-2,3-naphthalin-dicarbonsäureanhydrid, erhältlich. Es wurde daher dieser Weg zur Darstellung eines Halbchinons mit zum Carbonyl orthoständiger Benzoylgruppe eingeschlagen.

Zu diesem Behufe wurde Phenylpropionsäure nach Causer³⁾ in Essigsäureanhydrid gekocht und dabei in guter Ausbeute das 1-Phenyl-2,3-naphthalin-dicarbonsäureanhydrid erhalten (Formel IV).

Die Überführung desselben in die Allochrysoketoncarbonsäure wird von Stobbe, Keding und Gollücke⁴⁾ durch Eintragen der letzteren innerhalb eines Tages in die fünfzigfache Menge konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und weiteres zweitägiges Stehenlassen durchgeführt. Bucher versieht für den gleichen Zweck das Anhydrid erst zur 1-Phenyl-2,3-naphthalin-dicarbonsäure und erhitzt dann diese mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100°. Die erstere Methode ist recht zeitraubend, auch steht der Verarbeitung größerer Mengen 1-Phenyl-2,3-naphthalin-dicarbonsäureanhydrid die große Menge Schwefelsäure hindernd im Wege. Nach Bucher soll zwar die Kondensation zum Ringketon sehr glatt bei Erwärmen der 1-Phenyl-2,3-naphthalin-dicarbonsäure auf 100° verlaufen, doch ist eben hier eine zweite Operation, die Darstellung der freien 1-Phenyl-2,3-naphthalin-dicarbonsäure erforderlich⁵⁾. Da außerdem von der Allochrysoketon-carbonsäure keine weiteren Derivate dargestellt worden sind und ferner für vorliegenden Zweck nur Benzoyl-allochrysoketone, erwünscht waren, so wurde versucht, das 1-Phenyl-2,3-naphthalin-dicarbonsäureanhydrid, in ähnlicher Weise wie dies mit Phthalsäureanhydrid üblich ist, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu kuppln. Es war nicht ausgeschlossen, daß dabei eine 1-Phenylbenzoyl-naphthalin-carbonsäure entstehen würde und zwar aus sterischen Rücksichten ausschließlich die erwünschte 1-Phenyl-3-benzoyl-naphthalin-2-carbonsäure, aus der durch Abspaltung von Wasser dann jedenfalls leicht

¹⁾ A. 200, 1. ²⁾ Stobbe, B. 40, 3383 [1907]. ³⁾ B. 32, 2478 [1899].
⁴⁾ B. 40, 3387 [1907]. ⁵⁾ Am. Soc. 80, 1244.

das gewünschte Benzoylelderivat hätte erhalten werden können. Die angestellten Versuche gaben aber das überraschende Resultat, daß der Kohlenwasserstoff überhaupt nicht in Reaktion tritt, sondern ausschließlich Allochrysoketon-carbonsäure entsteht nach folgendem Schema:



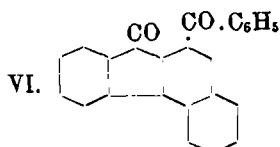
Man versetzt zu diesem Behufe die Suspension von 1-Phenyl-2,3-naphthalin-dicarbonsäureanhydrid in Benzol mit feingepulvertem Aluminiumchlorid und erwärmt einige Zeit auf etwa 70°. Aus der Reaktionsmasse wird nach dem Entfernen des Benzols und Aluminiums die Allochrysoketon-carbonsäure mittels verdünnten Ammoniaks als Ammoniumsalz in Lösung gebracht und dann wieder gefällt. Sie ist sofort rein und krystallisiert aus Xylool in roten Nadeln. Ihre Alkalischäze sind in heißem Wasser mit goldgelber Farbe löslich. Diese Lösungen liefern beim Erwärmen mit Alkali und Natriumhydrosulfit eine farblose Lösung, aus der sich beim Abkühlen ein schön krystallisiertes Reduktionsprodukt ausscheidet. Beim Ansäuern der heißen wässrigen Lösung desselben fällt die entstandene Säure als weißer Niederschlag aus. Dem Analysenbefund zufolge ist die Carbonylgruppe der Allochrysoketon-carbonsäure zum Alkohol reduziert worden. Ebenso leicht wird die Säure beim Erhitzen mit Ammoniak und Zinkstaub reduziert. Die Carbonylgruppe ist also leicht reduzierbar.

Die Kondensation des 1-Phenyl-2,3-naphthalin-dicarbonsäureanhydrids verläuft äußerst glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten bereits bei niederer Temperatur. Die Umlagerung vollzieht sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und stellt ein Beispiel einer intramolekularen Friedel-Craftsschen Reaktion bei Säureanhydriden vor. Das Benzol spielt hier also nur eine vermittelnde Rolle und die Schnelligkeit, mit der die Bildung des Fluorenoringes stattfindet, ist selbst bei Gegenwart von Kohlenwasserstoffen, die das Benzol in dieser Beziehung an Reaktionsfähigkeit bei weitem übertreffen, noch eine derartige, daß die Bildung von Nebenprodukten völlig ausbleibt. So wurde beispielsweise auch dann, als das Benzol durch das leicht reagierende Chlorbenzol ersetzt worden war, noch ausschließliche Bildung von Allochrysoketon-carbonsäure beobachtet.

Die Schwierigkeiten, die sich der Darstellung eines *o*-Phenylphthalsäureanhydrids entgegenstellen, hinderten uns leider bisher, die

neue Methode zur Darstellung der Fluoren-1-carbonsäure zu verwenden.

Die Säure hat sich nun mit großer Leichtigkeit in die verschiedenartigsten Derivate umwandeln lassen, die alle das Gemeinsame einer großen Krystallisationsfähigkeit besitzen. Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Toluol wird das Allochrysoketon-carbonsäurechlorid erhalten, das in goldgelben Nadeln krystallisiert. Daraus entstehen bei der Kondensation mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumchlorids leicht die Benzoyl-1-allochrysoketone der Formel VI:



Sie besitzen rein gelbe Farbe.

Diese Benzoyl-1-allochrysoketone nun geben die bei den Benzoyl-1-anthrachinonen beobachteten Farbenreaktionen nicht. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist braunrot gefärbt und verändert sich nach Zusatz von Kupfer- oder Aluminiumpulver nicht. Die Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen gelben Niederschlag aus.

Dieser Befund ist noch kein strikter Beweis dafür, daß die Benzoyl-1-fluorenon-Derivate nicht doch gefärbte Reduktionsprodukte liefern würden, die den aus den Benzoyl-1-anthrachinonen erhaltenen analog konstituiert sind. Es ist nämlich, mit Rücksicht auf die oben erwähnte leichte Reduktionsfähigkeit der Carbonylgruppe in der Allochrysoketon-carbonsäure, möglich, daß hier die Reduktion in anderer Weise verläuft wie bei den Benzoyl-1-anthrachinonen.

Im weiteren Verlaufe der Untersuchung wurden noch der Methyl- und Äthylester der Allochrysoketon-carbonsäure dargestellt. Die Körper krystallisieren in orangefarbenen Plättchen, unterscheiden sich also in der Farbe nicht beträchtlich von der rotgefärbten Allochrysoketon-carbonsäure. Da nach Stobbe der aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellte Äthylester gelbe Farbe besitzt, so wurde auch der letztere in gleicher Weise zum Vergleich mit dem aus dem Säurechlorid erhaltenen dargestellt. Dabei wurden jedoch auch orangefarbige Plättchen erhalten. Die Säure selbst als auch der Ester sind im durchscheinenden Licht gelb gefärbt, dies ist unter dem Mikroskop deutlich sichtbar. Stobbes spektroskopische Untersuchungen¹⁾ haben gezeigt,

¹⁾ Stobbe, B. 48, 441 [1915].

daß die Farbenunterschiede zwischen Säure und Ester nicht so groß sind, wie sie unserem Auge erscheinen. Nach ihm¹⁾ liegt kein Grund vor zur Annahme einer konstitutionellen Verschiedenheit.

Ich möchte, ohne hier auf die Frage nach der Ursache dieser Farbenunterschiede näher einzugehen, nur bemerken, daß ich in Gemeinschaft mit N. Irineu eine Reihe von Derivaten der Allochrysketon-carbonsäure dargestellt und ausgehend von anderen Gesichtspunkten eine Erklärung gesucht habe. Die diesbezüglichen Resultate sollen später mitgeteilt werden.

Experimenteller Teil.

1. 1-Phenyl-2,3-naphthalin-dicarbonsäureanhydrid (Formel IV).

Dieser Körper wurde durch dreistündiges gelindes Sieden einer Lösung von 1 Tl. Phenylpropionsäure in der 6-fachen Menge Essigsäureanhydrid dargestellt. Das Kondensationsprodukt krystallisiert beim Erkalten der Lösung in großen, farblosen, durchsichtigen Prismen aus und wurde nach dem Absaugen mit Äther gewaschen und ohne weitere Reinigung auf Allochrysketon-carbonsäure weiter verarbeitet. Aus 50 g Phenylpropionsäure wurden 38 g des Anhydrids erhalten.

2. Darstellung von Allochrysketon-carbonsäure (Formel V).

60 g 1-Phenyl-2,3-naphthalin-dicarbonsäureanhydrid werden in feinpulverisiertem Zustande in 420 ccm Benzol (thiophenfrei) suspendiert, und dazu innerhalb etwa $\frac{1}{2}$ Stunde unter gutem Schütteln 100 g feingepulvertes Aluminiumchlorid gegeben. Es bildet sich dabei ein dunkelgrüner Kuchen unter Grünfärbung der Lösung. Es wird nun unter häufigem Durchschütteln 4 Stunden im Wasserbad auf 70° erhitzt, wobei Chlorwasserstoff entweicht. Nach dem Abkühlen gießt man auf Eis, destilliert das Benzol ab, kocht den roten Kuchen zur Entfernung des Aluminiums zweimal mit verdünnter Salzsäure und schließlich mit etwa 8 l Wasser unter Zusatz von 80 ccm Ammoniak auf und koliert siedend heiß durch ein Tuch. Sollte auf dem Filtertuch noch Ungleßtes zurückbleiben, so behandelt man diesen Rückstand neuerdings mit verdünntem Ammoniak. Aus der heißen, gelb gefärbten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Ammoniumsalz der Säure als gelber krystallinischer Niederschlag ab. Man fällt die Säure aus der heißen Lösung mit verdünnter Salzsäure und erhält sie als roten voluminösen Niederschlag. Es werden 59—60 g Säure erhalten.

¹⁾ Stobbe, B. 40, 3383 [1907].

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Sie krystallisiert aus Xylool in Form bordeauxroter Nadeln vom Schmp. 288—289°. Sie sublimiert bei 260° in kleinen Stäbchen, die ebenso wie die krystallisierte Säure im durchscheinenden Licht gelb, im auffallenden Licht rot erscheinen. Die Alkalosalze sind in kaltem Wasser sehr wenig, leichter in heißem Wasser löslich.

0.1058 g Sbst.: 0.3057 g CO₂, 0.0347 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₃ (274). Ber. C 78.83, H 3.65.

Gef. » 78.80, • 3.67.

**Darstellung des Allochrysoketon-carbonsäurechlorides
aus der Säure.**
(Gemeinschaftlich mit N. Irineu.)

50 g der fein pulvsierten, vollkommen getrockneten Allochrysoketon-carbonsäure werden in 200 ccm Toluol suspendiert, 42 g Phosphorpentachlorid zugegeben und das Ganze auf dem Ölbad unter Rückflußkühlung in geringem Sieden erhalten. (Außentemperatur 115°) Die Säure verliert allmählich ihre rote Farbe, und nach 1/2 Stunde ist die Reaktion beendet und der suspendierte Niederschlag vollkommen gelb geworden. Durch Hinzufügen von noch 150 ccm Toluol und Aufkochen bringt man das Säurechlorid völlig in Lösung und gießt die gelbe Lösung heiß durch ein Faltenfilter. Nach dem Erkalten scheidet sich das Chlorid in prächtigen, goldgelben Nadelchen aus, die abgenutzt und mit etwas Benzol und Äther nachgewaschen werden. Sie schmelzen bei 194—195°. Die Ausbeute beträgt 43 g.

0.1480 g Sbst.: 0.0718 g AgCl.

C₁₈H₉O₂Cl. Ber. Cl 12.14. Gef. Cl 12.00.

4. p-Chlorbenzoyl-1-allochrysoketon.

6.3 g Allochrysoketon-carbonsäurechlorid werden fein pulvsiert in 70 ccm Chlorbenzol suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur mit 8 g pulvsiertem Aluminiumchlorid versetzt. Es entsteht ein grüner, breiiger Niederschlag, der beim Stehen allmählich bröckelig wird. Man läßt 1/2 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhitzt dann unter häufigem Umschütteln eine Stunde auf 60—70°. Die grüne Lösung wird auf Eis gegeben und das Chlorbenzol nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Dampf überdestilliert. Die resultierende gelbe Krystallmasse wird erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünntem Ammoniak ausgekocht und dann aus siedendem Eisessig krystallisiert. Man erhält prachtvolle, goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 220°. Ausbeute 7 g. Die Kohlenwasserstoffbestimmungen dieser Substanz bieten Schwierigkeiten, und die gefundenen Kohlenstoffwerte waren anfangs zu niedrig. Durch gutes Mischen mit Kupferoxyd wurden schließlich befriedigende Werte erhalten.

0.1626 g Sbst.: 0.4630 g CO₂, 0.0619 g H₂O. — 0.2133 g Sbst.: 0.0825 g AgCl.

C₂₄H₁₈O₃Cl (368.5). Ber. C 78.15, H 3.56, Cl 9.63.
Gef. » 77.66, » 4.25, » 9.56.

Das Keton löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlich roter Farbe, auf Zusatz von Kupferpulver tritt auch bei gelindem Erwärmen keine Veränderung der Lösungsfarbe ein, beim Verdünnen mit Wasser fällt ein gelber Niederschlag.

5. Dimethylbenzoyl-1-allochrysoketon.

5 g Allochrysoketon-carbonsäurechlorid werden in 40 ccm *m*-Xyloöl mit 8 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach 1 1/2-stündigem Erhitzen auf 70—80° wird die Reaktionsmasse, wie für das Chlorbenzoyl-1-allochrysoketon angegeben, aufgearbeitet. Man erhält bei der Krystallisation aus Eisessig glänzende, orangefarbene Plättchen vom Schmp. 212°. Die Lösung in Schwefelsäure ist braunrot und verändert sich beim Erwärmen mit Kupferpulver nicht.

0.1119 g Sbst.: 0.3533 g CO₂, 0.0505 g H₂O.
C₂₆H₁₈O₃. Ber. C 86.19, H 4.97.
Gef. » 86.11, » 5.17.

6. Methyl- und Äthylester der Allochrysoketon-carbonsäure. (Mit N. Irinen.)

a) Der Ester wurde dargestellt durch 1/4-stündigtes Kochen von einer Lösung von einem Teil Säurechlorid mit 10 Tln. Methylalkohol. Er wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und in prächtigen, langen, orangefarbigen Nadeln vom Schmp. 146—147° erhalten.

0.1034 g Sbst.: 0.3012 g CO₂, 0.0430 g H₂O.
C₁₉H₁₈O₃ (289). Ber. C 79.17, H 4.17.
Gef. » 79.40, » 4.65.

b) 2 g Säurechlorid wurden in 100 ccm Äthylalkohol 1/4 Stunde zum Sieden erhitzt und die Lösung der Krystallisation überlassen. Man erhält den Äthylester in orangefarbigen Nadeln vom Schmp. 182—183°.

0.1127 g Sbst.: 0.3272 g CO₂, 0.0517 g H₂O.
C₂₀H₁₄O₃ (302). Ber. C 79.47, H 4.64.
Gef. » 79.42, » 5.13.

c) Das Silbersalz der Allochrysoketon-carbonsäure wurde mit 2 Tln. Jodäthyl in 20 Tln. Benzol 3 Stunden gekocht. Es wurde heiß vom Jod-silber abfiltriert, das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält orangefarbige Krystalle vom Schmp. 182°.

0.1204 g Sbst.: 0.3497 g CO₂, 0.0540 g H₂O.
C₂₀H₁₄O₃ (302). Ber. C 79.47, H 4.64.
Gef. » 79.21, » 5.02.

Das Silbersalz der Allochrysoketon-carbonsäure, welches in frisch dargestelltem Zustande rein gelbe Farbe besitzt, färbt sich bei längerem Stehen am Licht braunrot.

7. Reduktion der Allochrysoketon-carbonsäure.

(Mit N. Irineu.)

1 Tl. Allochrysoketon-carbonsäure wurde mit 2 Tln. Zinkstaub vermischt und in 20 Tln. Ammoniak auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde zum gelinden Sieden erhitzt. Darauf wurde filtriert, das Filtrat angesäuert und das erhaltene weiße Reduktionsprodukt der Krystallisation aus Eisessig unterworfen. Es resultierten haarfeine, büschelartig angeordnete, gekrümmte Nadelchen. Beim Erhitzen bräunt sich das Produkt bei 225° und schmilzt zwischen 244 und 246°.

0.1217 g Sbst.: 0.8515 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₃ (276). Ber. C 78.26, H 4.38.

Gef. ▶ 78.77, ▶ 5.21.

Dem Analysenbefund zufolge ist die Ketogruppe zum Alkohol reduziert worden.

220. Fritz Sommer: Über den Imidcharakter der Stickstoffwasserstoffsäure I. Die Synthese der Azido-dithio-kohlensäure.

(Eingegangen am 14. September 1915.)

Die Strukturformel der Stickstoffwasserstoffsäure — gleichgültig ob man sie nach Curtius ringförmig annimmt oder die neuerdings von Thiele und Angeli vorgeschlagene lineare Formel bevorzugt — enthält die für sekundäre Amine charakteristische Imidgruppe. Formell erscheint die Stickstoffwasserstoffsäure demgemäß als ein Azoimid. Die Tatsache nun, daß die Imidgruppe in hohem Grade befähigt ist, in wässriger Lösung Wasserstoflitionen abzuspalten, verleiht dem Azoimid über seinen Imidcharakter hinaus die Eigenschaften einer Säure. Durch ausführliches Studium ihrer Salzbildung haben Curtius und Rissom¹⁾ die Stickstoffwasserstoffsäure nach dieser Seite hin in ein-

¹⁾ Rissom, Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff. Inaug.-Dissert., Bonn. Druck von A. F. Jensen, Kiel 1898. Vergl. dazu: Curtius und Rissom, J. pr. [2] 58, 261. Siehe auch: Dennis und Doan, Am. Soc. 18, 970 [1885]; Dennis und Benedikt, ebenda 20, 225 [1887]; Z. a. Ch. 17, 18 [1885].