

Die rohe Säure wurde in Ammoniak gelöst und mit Chlorcalcium heiß gefällt. Das feinkörnige, rasch absitzende Calciumsalz wurde abgenutscht, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.2684 g Sbst.: 0.1450 g Ca SO₄.

CH₃.C₆H₄.AsO₃Ca (254.12). Ber. Ca 15.77. Gef. Ca 15.90.

Cuprochlorid verhält sich ganz wie Kupferpulver: In die alkoholische Lösung des Chloroarsenits eingetragen, ruft es Stickstoff-Entwicklung hervor unter vorübergehender Bildung eines gelben Niederschlages, der aber bald verschwindet unter Entstehen einer blattgrünen Lösung.

431. W. Borsche und B. Schacke: Untersuchungen über die Substitutionsprodukte des Biphenylenoxyds (II)¹⁾.

[Aus d. Allgem. chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1923.)

Biphenylenoxid kann sowohl als phenyl-substituiertes Benzol-Derivat wie auch als Phenoläther betrachtet werden. Jeder seiner Benzolkerne trägt also zwei Substituenten, die in demselben Sinne (nach *o*- und *p*-Stellung) dirigieren, in *o*-Stellung zueinander, so daß sie sich in ihrer Einwirkung auf die Platzwahl neu eintretender Substituenten nicht unterstützen, sondern entgegenarbeiten. Das Endergebnis der Substitution ist deshalb nicht ohne weiteres vorauszusehen, um so weniger, als nach dem Eintritt eines Substituenten auch noch die Frage zu beantworten bleibt, ob der nächste denselben Benzolkern aufzusuchen oder den noch nicht substituierten bevorzugt wird. Es hat den einen von uns schon vor einer ganzen Reihe von Jahren gelockt, diesen verwickelten Verhältnissen experimentell nachzugehen. Die Schwierigkeiten, die damals noch der Beschaffung von Biphenylenoxid entgegenstanden, haben aber die Versuche dazu, die er zusammen mit W. Bothe unternahm, nicht über die ersten Anfänge hinausgediehen lassen. Wir haben sie jetzt, da Biphenylenoxid inzwischen technisch zugänglich geworden ist, wieder aufgenommen und möchten im folgenden über ihre bisherigen Ergebnisse berichten.

Unsere gemeinsame Untersuchung knüpfte beim Nitro-biphenylenoxid C₁₂H₇O.NO₂, vom Schmp. 181—182° wieder an, das schon 1908 von Borsche und Bothe beschrieben wurde. Wir haben es zur Azoxy- und Azo-Verbindung reduziert, es in eine Nitro- und weiter in eine Amino-biphenylenoxyd-sulfonsäure verwandelt und vor allem das Amin daraus erneut zu bearbeiten begonnen, einmal bezüglich seiner Brauchbarkeit zum Aufbau heterocyclischer Biphenylenoxyd-Abkömmlinge (Di-biphenylenoxyd-indigo, einfachstes Acridon der Biphenylenoxyd-Gruppe), sodann im Hinblick auf sein Verhalten bei weiterer Substitution. Wenn man seine Diacetylverbindung in geeigneter Weise nitriert, bekommt man die Diacetylverbindung eines Nitro-amins C₁₂H₆O(NH₂)(NO₂), das, wie aus den Reaktionen des zugehörigen Diamins hervorgeht, die Nitrogruppe am gleichen Kern wie die Aminogruppe und dieser benachbart enthält. Entfernt man daraus die Aminogruppe, so gelangt man zu einem Isomeren des bei 181—182° schmelzenden Nitro-biphenylenoxyds, das auch in den Mutterlaugen von der Darstellung des letzteren enthalten zu sein

¹⁾ I. Mitteilung: B. 41, 1940 [1908].

scheint. Es ist als Ausgangspunkt für eine neue Reihe monosubstituierter Biphenylenoxyde von Interesse und wird zurzeit von Hrn. F. Brumberg untersucht.

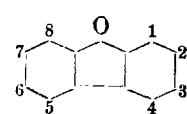
Bei der augenblicklichen Zugänglichkeit des Biphenylenoxyds schien es uns ferner erwünscht, auch die früheren Versuche über sein Verhalten bei der Reaktion von Friedel-Crafts, die ebenfalls nur mit geringen Mengen davon durchgeführt waren, in etwas größerem Maßstabe zu wiederholen. Dabei fanden wir, daß die Darstellung reinen Acetyl-biphenylenoxyds, $C_{12}H_7O(CO.CH_3)$, unter diesen Umständen keine besondere Schwierigkeiten bietet. Es siedet unter vermindertem Druck etwa 40° höher als das Ausgangsmaterial und 40° niedriger als das gleichzeitig entstehende Diacetyl-biphenylenoxid, $C_{12}H_6O(CO.CH_3)_2$, und kann deshalb durch fraktionierte Destillation leicht von beiden getrennt werden. Die Diacetylverbindung wird vermutlich die Acyle auf beide Kerne verteilt enthalten und in diesem Fall für die Bereitung anderer heteronuklear disubstituierter Biphenylenoxyde nutzbar zu machen sein. Wir haben sie einstweilen zu einem Diäthyl-biphenylenoxid, $C_{12}H_6O(C_2H_5)_2$, reduziert und über ihr Dioxim hinweg ein neues Diamino-biphenylenoxid, $C_{12}H_6O(NH_2)_2$, vom Schmp. 213° daraus gewonnen.

Ebenso wie bei der Einwirkung von Acetylchlorid und $AlCl_3$ auf Biphenylenoxid entsteht auch bei Verwendung von Phthalsäure-anhydrid neben dem Monoketon, der Biphenylenoxid-phthaloylsäure, $C_{12}H_7O.CO.C_6H_4.CO_2H$, von Stümmer²⁾, das Diketoderivat $C_{12}H_6O(CO.C_6H_4.CO_2H)_2$, Biphenylenoxid-di-phthaloylsäure. Bei Versuchen, diese Stoffe durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure zu Anthrachinonen zu kondensieren, trat mit der Wasserabspaltung zugleich Sulfurierung ein. Die Kondensation gelang aber in beiden Fällen durch Chlorzink bei $250-260^{\circ}$.

Was nun die Stellung der Substituenten in diesen verschiedenen Verbindungen anbetrifft, so hatten Borsche und Bothe in ihrer Veröffentlichung als wahrscheinlich angenommen, »daß bei der Synthese des Acetyl-biphenylenoxyds, ebenso wie sonst bei der Anwendung der Friedel-Crafts'schen Reaktion auf Phenoläther, der Säure-Rest ein zum Sauerstoff p-ständiges Wasserstoffatom (am Kohlenstoffatom 3³) ersetzt habe«. Sie halten ferner aus der vermeintlichen Identität der dem Acetyl-biphenylenoxid entsprechenden Carbonsäure mit der Säure, die aus Nitro-biphenylenoxid vom Schmp. $181-182^{\circ}$ über Amin und Nitril erhalten war, geschlossen, daß auch dieses Nitro-biphenylenoxid als 3-Nitroderivat zu betrachten wäre, daß also für den Eintritt von Substituenten in das Molekül des Biphenylenoxyds vor allem die 3-Stellung in Frage käme, ähnlich, wie etwa in den Alkyläthern des o-Kresols der dirigierende Einfluß des Alkoxyls den des Methyls auffällig überwiegt. Die Beobachtung, daß bei der Nitrierung des Biphenylenoxyds außer dem bereits bekannten in ziemlich erheblicher Menge noch ein zweites Mononitro-biphenylenoxid entsteht, hatte inzwischen unser Vertrauen auf die Zuverlässigkeit dieser Überlegungen stark erschüttert. Ehe wir aber neue Versuche zur endgültigen Festlegung der Orte der Substitution im Acetyl- und in den beiden Nitro-biphenylenoxyden in Angriff

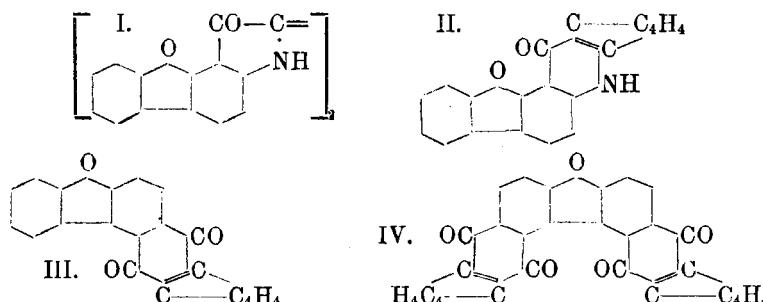
²⁾ M. 28, 411 (1907).

³⁾ Wir benutzen für Biphenylenoxid die in M. M. Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3. Aufl. (1910), S. 20, angegebene Bezeichnung:



nehmen konnten, erschien eine Abhandlung von F. Mayer und W. Krieger⁴⁾, die uns dieser Mühe überhob. Darin wurde gezeigt, daß die Biphenylenoxyd-carbonsäure aus Acetyl-biphenylenoxyd und aus Nitro-biphenylenoxyd vom Schmp. 181—182° voneinander verschieden sind, und daß nur erstere unserer Annahme entsprechend als Biphenyl-3-carbonsäure zu betrachten ist. Für die Säure aus Nitro-biphenylenoxyd vom Schmp. 181—182° hat Hr. F. Mayer mit H. Gillig zusammen, wie er mir vor kurzem freundlichst mitteilte, »mit einer an Gewißheit grenzenden Wahrscheinlichkeit die Konstitution einer Biphenylenoxyd-2-carbonsäure nachweisen können. Daraus würde auch für die übrigen Umwandlungsprodukte dieser Nitroverbindung, in denen NO_2 durch einen anderen einwertigen Substituenten ersetzt ist (Azoxy-biphenylenoxyd, Schmp. 259—260°; Azo-biphenylenoxyd, Schmp. 282°; Amino-biphenylenoxyd, Schmp. 94°; Jod-biphenylenoxyd, Schmp. 142°; Cyan-biphenylenoxyd, Schmp. 120°), und für diese selbst die 2-Stellung, dagegen für das neue Nitro-biphenylenoxyd sehr wahrscheinlich die 3-Stellung der Nitrogruppe folgen. Das Nitro-amin aus 2-Amino-biphenylenoxyd wäre dann ebenfalls ein 3-Nitroderivat, das Diamin daraus 2,3-Diamino-biphenylenoxyd, während in dem Diamin aus Diacetyl-biphenylenoxyd vermutlich die 3,6-Diaminoverbindung vorliegt.

Ob auch in den von uns dargestellten ringreicherem Abkömmlingen des Biphenylenoxyds die Angliederung der neuen Ringe in 2,3-Stellung stattgefunden hat, muß vorläufig unentschieden bleiben, da sich, wenn wie in unseren Fällen beide Möglichkeiten vorliegen, angulär anellierte Ringsysteme bekanntlich lieber bilden wie linear anellierte. Es würden sich auf Grund dieser Erfahrung für unsern Dibiphenylenoxyd-indigo und das Acridon die Konstitutionsformeln I und II, für die beiden neuen Anthrachinone die Formeln III und IV ergeben:



Beschreibung der Versuche.

I. 2-Nitro- und 3(?) -Nitro-biphenylenoxyd.

Technisches Biphenylenoxyd wird nach den Angaben von Borsche und Bothe⁵⁾ in Eisessig nitriert. Dabei krystallisiert die weitaus größte Menge der 2-Nitroverbindung in fast reiner Form aus; nur ein geringer Rest bleibt mit 3-Nitro-biphenylenoxyd zusammen in den Mutterlaugen. Beim Verdünnen der letzteren fallen beide zusammen als gelbes, langsam erstarrendes Öl aus, aus dem man durch Fraktionieren mit Pyridin stark unreinigte 2-Nitroverbindung abscheiden kann. Destilliert man es unter ver-

⁴⁾ B. 55, 1659 [1922]. ⁵⁾ a. a. O.

mindertem Druck, so geht es unter 15 mm großenteils von 190—205° über; von 210° an tritt stürmische Zersetzung des Kolbenrückstandes ein. Die Hauptfraktion, das rohe 3(?) - Nitro - biphenylenoxyd, wird nochmals übergetrieben und nach dem Erstarren durch Krystallisation aus Alkohol weiter gereinigt. Gelbe, kugelig zusammenstehende Nadelchen, Schmp. gegen 110°, möglicherweise identisch mit dem Nitro-biphenylenoxyd aus der 2-Amino-nitroverbindung (s. unten).

0.1334 g Sbst.: 0.3312 g CO₂, 0.0397 g H₂O. — 0.0988 g Sbst.: 5.9 ccm N (21°, 742 mm).
C₁₂H₇O₃N. Ber. C 67.55, H 3.30, N 6.58. Gef. C 67.73, H 3.33, N 6.70.

II. Neue Abkömmlinge des 2-Nitro-biphenylenoxyds.

2.2'-Azoxy-biphenylenoxyd, (C₁₂H₇O)₂>N₂O: 3.2 g feinst gepulverten Nitro-biphenylenoxyds werden einige Stunden mit einer Lösung von 2 g Na in 60 ccm Methylalkohol gekocht. Dann läßt man erkalten, saugt ab und zerlegt den Filterrückstand durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Benzol in Azoxy-biphenylenoxyd, das sich zuerst abscheidet, und unverändertes Ausgangsmaterial. Hellgelbe, verfilzte Nadeln, praktisch unlöslich in Alkohol, löslich in heißem Benzol, Xylol usw., Schmp. 259—260°.

0.1241 g Sbst.: 0.2514 g CO₂, 0.0408 g H₂O. — 0.1427 g Sbst.: 9.3 ccm N (16°, 751 mm).
C₂₄H₁₄O₃N₂. Ber. C 76.20, H 3.70, N 7.41. Gef. C 76.47, H 3.63, N 7.60.

2.2'-Azo-biphenylenoxyd, C₁₂H₇O.N:N.C₁₂H₇O: 3.2 g Nitro-biphenylenoxyd werden in 80 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und heiß mit 2 g Natrium in 30 ccm Amylalkohol versetzt. Dunkelfärbung, Abscheidung hellgelber Nadelchen von Azoxy-biphenylenoxyd, die aber schnell durch die braungelben Nadeln der Azoverbindung verdrängt werden. Sie werden nach dem Abblasen des Amylalkohols abfiltriert, ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Schmp. 282°, unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol und Xylol, löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe.

0.1256 g Sbst.: 0.3654 g CO₂, 0.0450 g H₂O. — 0.1061 g Sbst.: 6.9 ccm N (21°, 761 mm).
C₂₄H₁₄O₂N₂. Ber. C 79.37, H 4.01, N 7.55. Gef. C 79.56, H 3.87, N 7.70.

2-Nitro-biphenylenoxyd-sulfonsäure, O₂N.C₁₂H₆O.SO₃H: Wenn man 3.2 g Nitro-biphenylenoxyd mit 32 g konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, lösen sie sich zunächst vollkommen. Gleich darauf beginnen aber aus der rotgelben Flüssigkeit feine, gelbliche Nadeln auszu-kristallisieren, und wenn man nach etwa 1/2 Stde. erkalten läßt, erstarrt sie zu einem dicken Brei von Sulfonsäure. Er wird in 320 ccm Wasser eingerührt, in dem er sich klar löst. Aus dieser Lösung fällt Natronlauge in fast quantitativer Ausbeute gelblich weiße Flocken von 2-nitro-biphenylenoxyd-sulfonsaurem Natrium, das aus heißem Wasser oder Alkohol in blaßgelben, dicht verfilzten Nadeln herauskommt.

0.1418 g Sbst.: 5.5 ccm N (16°, 753 mm).
C₁₂H₆O₆NSNa. Ber. N 4.44. Gef. N 4.36.

Mit Phosphorpentachlorid verrieben und erwärmt liefert es 2-Nitro-diphenylenoxyd-sulfochlorid, das beim Verrühren des Reaktionsgefässes mit Eiswasser in weißen Flocken ausfällt und bei etwa 200° unter Dunkelfärbung und Zersetzung schmilzt.

0.4021 g Sbst.: 0.1839 g AgCl.
C₁₂H₆O₅NSCl. Ber. Cl 11.38. Gef. Cl 11.32.

Läßt man dieses möglichst fein verteilt einige Tage mit konz. wäßrigem Ammoniak stehen, so verwandelt es sich in das entsprechende Sulfamid. Aus Alkohol

oder Eisessig + Wasser amorphe, weiße Flocken, Schmp. 265° (unscharf) unter Zersetzung.

0.1336 g Sbst.: 8.7 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{12}H_8O_5N_2S$. Ber. N 7.91. Gef. N 7.60.

2-Amino-biphenylenoxyd-sulfonsäure, $H_2N \cdot C_{12}H_6O \cdot SO_3H$: Aus 6 g nitro-biphenylenoxyd-sulfonsaurem Natrium durch 10 g Zinngranalien und 40 ccm rauchender Salzsäure. Man erwärmt unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade, bis die Färbung des breiigen Gemisches rein weiß geworden ist. Dann verdünnt man mit Wasser, saugt ab und erwärmt den Filterrückstand mit 400 ccm verd. Ammoniak. Das ammoniakalische Filtrat vom Zinnhydroxyd wird zur Trockne gedampft und die heiße, wäßrige Lösung des Rückstandes mit Bariumchlorid-Lösung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich daraus das Bariumsalz der Aminosulfonsäure in schönen, weißen Blättchen ab.

Zur Analyse wurden sie noch einmal aus heißem Wasser umkristallisiert.

0.2142 g Sbst.: 0.3392 g CO_2 , 0.0505 g H_2O . — 0.2165 g Sbst.: 9.9 ccm N (22°, 760 mm). $(C_{12}H_8O_4N_2S)_2Ba$. Ber. C 43.55, H 2.40, N 4.23. Gef. C 43.21, H 2.64, N 4.12.

Aus der Lösung des Bariumsalzes können andere Salze der Aminosulfonsäure und diese selbst auf den üblichen Wegen gewonnen werden.

Biphenylenoxyd-2-amino-malonester und Di-biphenylenoxyd-indigo.

a) **Biphenylenoxyd-2-amino-malonsäure-diäthylester**, $C_{12}H_7O \cdot NH \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$: 2 Mol. (3.66 g) 2-Amino-biphenylenoxyd werden mit 1 Mol. (2.39 g) Brom-malonsäure-diäthylester 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Schmelze erstarrt dabei bald zu einem braunen Krystallkuchen, den man pulverisiert und mit Äther auskocht. Dabei bleibt Amino-biphenylenoxyd-hydrobromid ungelöst. Der Äther-Auszug hinterläßt beim Abdampfen den rohen Biphenylenoxyd-amino-malonester, der durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 100°. Ausbeute 60—70 % der theoretischen.

0.1327 g Sbst.: 0.3247 g CO_2 , 0.0647 g H_2O . — 0.1100 g Sbst.: 4.2 ccm N (17°, 746 mm). $C_{19}H_{19}O_5N$. Ber. C 66.85, H 5.61, N 4.10. Gef. C 66.74, H 5.70, N 4.41.

b) »**Biphenylenoxyd-C₁₂H₆O^{CO}-NH>CH.CO₂C₂H₅**«: Aus Biphenylenoxydsäure-äthylester, $C_{12}H_6O^{CO}-NH$ -oxyd-amino-malonester durch vorsichtiges Erwärmen bis 240°. Man hält, obgleich die Alkohol-Abspaltung bereits bei etwa 210° beginnt, 10 Min. auf dieser Temperatur, läßt dann erkalten und kocht die Schmelze mit Alkohol auf. Er läßt einen dunkelgrünen, amorphen Stoff ungelöst, der als Hauptprodukt entsteht, wenn man zu lange oder zu hoch erhitzt. Aus dem Filtrat davon kommt der Indoxylsäure-ester allmählich in braunen Krystallkörnchen heraus. Er schmilzt rein bei 191°.

0.1175 g Sbst.: 0.2969 g CO_2 , 0.0488 g H_2O . — 0.1304 g Sbst.: 5.4 ccm N (18°, 746 mm). $C_{17}H_{19}O_4N$. Ber. C 69.15, H 4.41, N 4.75. Gef. C 68.94, H 4.65, N 4.78. .

c) »**Di-biphenylenoxyd-indigo**«, $C_{28}H_{14}O_4N_2$: Je 3 g Kalium- und Natriumhydroxyd werden mit 1 ccm Wasser geschmolzen; nach dem Eintragen von 2 g des Indoxyl-esters steigert man die Temperatur bis 200° und beläßt dabei 5 Min. Die gelbrote Schmelze wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst und durch einen Luftstrom oxydiert. Ausbeute an Farbstoff 0.6 g. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie beim gewöhnlichen Indigo. Aus siedendem Anilin oder Nitro-benzol blauschwarzes Pulver, das sich

bis 350° nicht verändert, bei weiterem Erhitzen einen gelbroten Dampf bzw. ein dunkelblaues Sublimat liefert.

0.1305 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{28}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.45.

Mit alkalischer Hydrosulfit-Lösung gibt das Rohprodukt bei Wasserbad-Temperatur eine gelbe Küpe und daraus blaugrüne Ausscheidungen wie Naphthyl-indigo.

2-[Biphenylenoxyd-2'-amino]-benzoësäure und Phenyleneoxyd-acridon.

a) 2-[Biphenylenoxyd-2'-amino]-benzoësäure, $OC_{12}H_7.NH.C_6H_4.CO_2H$: Nach mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen erwies sich bisher folgendes Darstellungsverfahren als das beste: 4.7 g o-Chlorbenzoësäure, 8.8 g salzaures Amino-biphenylenoxyd, die gleiche Menge Kaliumcarbonat und 0.2 g Kupferbronze werden mit 30 ccm Amylalkohol 4 Stdn. im Ölbad auf 140—150° erhitzt. Dann wird der Amylalkohol im Dampfstrom abdestilliert. Die wäßrige Lösung, in der ein dunkles Harz schwimmt, ergibt mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit Salzsäure ausgefällt, etwa 2 g Biphenylenoxyd-anthrancilsäure. In dem Filterrückstand ist neben Tierkohle usw. vor allem noch Biphenylenoxyd-amino-benzoësäure-isoamylester enthalten. Er wird deshalb bis zum Verschwinden des Geruches nach Amylalkohol mit Natronlauge gekocht und liefert so noch weitere 1.5 g der freien Säure. Ihre Lösungen in heißem Alkohol fluorescieren deutlich blau; sie krystallisiert daraus in gelblichen Nadeln vom Schmp. 227°.

0.1515 g Sbst.: 0.1107 g CO_2 , 0.0589 g H_2O . — 0.1106 g Sbst.: 4.6 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{19}H_{13}O_3N$. Ber. C 75.26, H 4.29, N 4.62. Gef. C 75.04, H 4.35, N 4.77.

Als wir 3 g davon, um sie zum Acridon zu kondensieren, mit 2 g Chlorzink vorsichtig bis auf 240° erhitzen, begann von etwa 220° an eine langsame Gasentwicklung. Nach ihrem Aufhören ließen wir erkalten. Die glasig erstarrte Schmelze verwandelte sich beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in einen schwarzen Teer. Da aus seiner alkohol. Lösung beim Verdunsten nichts auskrystallisierte, wurde er bei 20 mm destilliert. Nach einem geringfügigen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 276—284° als gelbliches, langsam erstarrendes Öl über, das sich bei der Analyse als 2-Phenylamino-biphenylenoxyd, $OC_{12}H_7.NH.C_6H_5$, erwies:

0.1245 g Sbst.: 0.3809 g CO_2 , 0.0341 g H_2O . — 0.1162 g Sbst.: 5.45 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{18}H_{15}ON$. Ber. C 83.38, H 5.02, N 5.28. Gef. C 83.45, H 5.13, N 5.32.

Es krystallisiert aus Benzol, in dem es sich in der Wärme leicht löst, in weißen Blättchen und schmilzt bei 132°. Lösung in konz. Schwefelsäure farblos, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure vorübergehend tiefgrün.

b) Phenyleneoxyd-acridon, $C_{19}H_{11}O_2N$: 1 g Biphenylenoxyd-anthrancilsäure wurde in 10 ccm Benzol mit 1.2 g Phosphorpentachlorid bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung erwärmt, und nach Zugabe von 1.5 g Aluminiumchlorid noch eine weitere Stunde. Dann wurde mit Eiswasser zersetzt, das Benzol abgeblasen und das rohe Acridon durch Auskochen mit Natriumcarbonat-Lösung und Eisessig, schließlich durch Krystallisation aus Nitro-benzol gereinigt. Grünlichgelbe Blättchen, Schmp. oberhalb 350°, in konz. Schwefelsäure gelb mit intensiv grüner Fluorescenz löslich.

0.1262 g Sbst.: 0.2691 g CO_2 , 0.0467 g H_2O . — 0.1396 g Sbst.: 5.9 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{19}H_{11}O_2N$. Ber. C 80.00, H 3.86, N 4.91. Gef. C 79.79, H 4.14, N 4.96.

Führt man die intramolekulare Kondensation der Biphenylenoxyd-anthrancilsäure durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure durch (2 g in 15 ccm), so wird das Reaktionsprodukt zugleich sulfuriert. Die dunkelbraune, lebhaft grün fluoreszierende Lösung gibt beim Einröhren in 30 ccm Wasser keine Fällung, die Mischung gerinnt aber nach einiger Zeit zu einer gelben Gallerte. Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz der Sulfonsäure fallen beim Neutralisieren der Lösung mit den betreffenden Basen als gelbe, amorphe Niederschläge aus, die sich nur schwer absaugen lassen, sich gut in heißem Wasser oder Alkohol lösen, aber ebenfalls nur geringe Neigung zur Krystallisation zeigen und vorläufig nicht weiter untersucht wurden.

2-Amino-3(?) -nitro-biphenylenoxyd und 2.3(?) -Diamino-biphenylenoxyd.

a) 2-Amino-3(?) -nitro-biphenylenoxyd, $O C_{12}H_6(NH_2)(NO_2)$: Zu 5.34 g 2-Diacetylaminobiphenylenoxyd⁶⁾ in 30 ccm Eisessig werden unter Kühlung und Umschütteln 4 g Salpetersäure (D. 1.5) getropft. Nach kurzer Zeit beginnen sich die gelben Blättchen des Diacetylaminonitro-biphenylenoxyds auszuscheiden. Wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, werden sie abfiltriert, mit etwas kaltem Eisessig ausgewaschen und durch Krystallisation aus demselben Lösungsmittel oder aus Toluol gereinigt. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Eisessig, Aceton, Benzol; Schmp. 196—197°, Ausbeute etwa 4.3 g.

0.1622 g Sbst.: 0.3667 g CO_2 , 0.0575 g H_2O . — 0.1756 g Sbst.: 14.1 ccm N (21°, 752 mm).
 $C_{12}H_{12}O_3N_2$. Ber. C 61.53, H 3.81, N 8.98. Gef. C 61.88, H 3.96, N 9.22.

Durch kurzes Kochen mit Alkohol und rauchender Salzsäure wird der Stoff entacetyliert und in 2-Amino-3(?) -nitro-biphenylenoxyd umgewandelt. Aus Toluol oder Nitro-benzol orangerote Nadeln mit grünem Flächenreflex, Schmp. 222°; Löslichkeit ähnlich wie bei der Diacetylverbindung. Konz. Schwefelsäure nimmt es schon in der Kälte mit ganz hellgelber Farbe auf, beim Verdünnen fällt es unverändert wieder aus. Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe lässt es sich ohne Zersetzung destillieren.

0.1241 g Sbst.: 0.2867 g CO_2 , 0.0402 g H_2O . — 0.1484 g Sbst.: 15.9 ccm N (18°, 758 mm).
 $C_{12}H_8O_3N_2$. Ber. C 63.10, H 3.52, N 12.27. Gef. C 63.31, H 3.62, N 12.56.

b) 2.3(?) -Diamino-biphenylenoxyd, $O C_{12}H_6(NH_2)_2$: 11.4 g des feingepulverten Nitro-amins werden mit 90 ccm rauchender Salzsäure übergossen und auf dem Wasserbade mit der berechneten Menge Zinn, das in mehreren Anteilen allmählich hinzugefügt wird, unter häufigem Umschütteln reduziert. Dann wird verdünnt, entzinnt und eingeengt, bis das Chlorhydrat des Diamins sich in farblosen Blättchen auszuscheiden beginnt. Die Base daraus krystallisiert aus Alkohol oder Benzol ebenfalls in Blättchen, die sich, anfangs farblos, am Licht und an der Luft bald bräunen und bei 166° schmelzen.

0.1468 g Sbst.: 0.3931 g CO_2 , 0.0689 g H_2O . — 0.1623 g Sbst.: 19.9 ccm N (16°, 753 mm).
 $C_{12}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 72.72, H 5.05, N 14.14. Gef. C 72.88, H 5.26, N 14.33.

6) 2-Monoacetylaminobiphenylenoxyd, $O C_{12}H_7.NH.CO.CH_3$, dargestellt aus 10 g 2-Amino-biphenylenoxyd-Chlorhydrat durch 1-stdg. Kochen mit 50 ccm Eisessig und 5 g wasserfreiem Natriumacetal, bleibt unter den gleichen Bedingungen unangegriffen. Es löst sich in Alkohol und Eisessig schwerer als das Diacetyl-derivat, krystallisiert daraus in farblosen Nadeln, aus Toluol in Blättchen und schmilzt bei 178°.

0.1006 g Sbst.: 0.2759 g CO_2 , 0.0460 g H_2O .
 $C_{14}H_{11}O_2N$. Ber. C 74.63, H 4.92. Gef. C 74.83, H 5.13.

Der Stoff vereinigt sich mit *o*-Diketonen zu Chinoxalinen und gibt sich dadurch als *o*-Diamin zu erkennen.

Das vom Benzil abgeleitete Chinoxalin (aus 2 g Diamin und 2.1 g Benzil in 20 ccm Alkohol durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen) löst sich schwer in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig und krystallisiert daraus in grünlich-gelben Nadeln vom Schmp. 179°.

0.1567 g Sbst.: 0.4181 g CO₂, 0.0637 g H₂O.

C₂₆H₁₆O N₂. Ber. C 83.89, H 4.30. Gef. C 83.88, H 4.54.

Das Chinoxalin aus Phenanthrenchinon, aus 1 g Diamin in 10 ccm Alkohol + 1.05 g Phenanthrenchinon in 15 ccm Eisessig, krystallisiert aus Eisessig oder Toluol in gelben, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 297° und löst sich in konz. Schwefelsäure prachtvoll blauviolett.

0.1428 g Sbst.: 0.4428 g CO₂, 0.0499 g H₂O.

C₂₆H₁₄O N₂. Ber. C 84.33, H 3.78. Gef. C 84.59, H 3.91.

III. 3-Acetyl- und 3,6(?)-Diacetyl-biphenylenoxyd.

33.6 g Biphenylenoxyd wurden in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, 16 g Acetylchlorid und 40 g (1.5 Mol.) fein gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt und das Ganze $2\frac{1}{2}$ Stdn. gelinde erwärmt, dann aufgearbeitet wie üblich. Das Rohprodukt destillierten wir nach dem Trocknen bei 15 mm. Geringer Vorlauf, drei Hauptfraktionen: 160—170° (Biphenylenoxyd), 206—216° (Acetyl-biphenylenoxyd), 250—275° (Diacetyl-biphenylenoxyd). Bei nochmaliger Destillation ging das rohe Acetyl-biphenylenoxyd in der Hauptsache bei 210—212° über, Diacetyl-biphenylenoxyd bei 250—260°. Beide erstarrten beim Erkalten und wurden durch Umkristallisieren aus Alkohol weiter gereinigt. Ausbeute an ersterem etwa 10 g, an letzterem 4 g, während 17 g Biphenylenoxyd zurückgewonnen wurden. Ersatz des Schwefelkohlenstoffs durch Nitro-benzol beeinflußte das Ergebnis nicht wesentlich, dagegen ließ es sich durch Vermehrung und anteilweises Eintragen des Aluminiumchlorids nicht unerheblich verbessern.

Acetyl-biphenylenoxyd ist bereits von Galewsky beschrieben⁷⁾. Diacetyl-biphenylenoxyd krystallisiert in weißen Nadeln und schmilzt bei 140°.

0.1094 g Sbst.: 0.3046 g CO₂, 0.0130 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76.20, H 4.76. Gef. C 75.96, H 4.40.

Aus 3-Acetyl-biphenylenoxyd haben wir gewonnen:

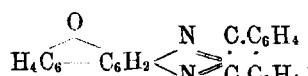
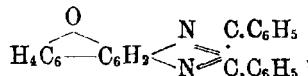
3-Acetyl-nitro-biphenylenoxyd, OC₁₂H₆(CO.CH₃).NO₂: Aus 2.1 g Keton in 8 ccm Eisessig durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit 1.5 g Salpetersäure (D.1.5). Aus Eisessig bräunliches Krystallmehl, Schmp. 105°.

0.1256 g Sbst.: 6.1 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₄H₉O₄N. Ber. N 5.49. Gef. N 5.58.

3-Äthyl-biphenylenoxyd, OC₁₂H₇.C₂H₅: Aus 6.3 g des Ketons durch eintägiges Kochen mit 25 g amalgamiertem Zink, 75 ccm rauchender Salzsäure und 35 ccm Wasser. Das Reduktionsprodukt bildete ein leicht in Äther lösliches, schwer flüssiges, gelbliches Öl. Sdp.₁₄ der Hauptmenge 168—172°, daneben 2 g eines ohne scharfen Haltepunkt bis gegen 300° übergehenden Nachlaufes. Die Hauptfraktion kochte unter gewöhnlichem Druck

⁷⁾ A. 264, 187 [1891].



bei 310° . Farb- und geruchlose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die auch in einer Kältemischung nicht erstarre.

0.1769 g Sbst.: 0.5570 g CO₂, 0.0958 g H₂O.

C₁₄H₁₂O. Ber. C 85.67, H 6.17. Gef. C 85.90, H 6.06.

3-Äthyl-nitro-biphenylenoxyd, OC₁₂H₆(C₂H₅)(NO₂): Durch Nitrieren des Äthyl-biphenylenoxyds in Eisessig, wie eben angegeben. Das Rohprodukt wird in Äther mit Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und destilliert. Sdp.₁₅ 218—226°. Erstarrt danach schnell, krystallisiert aus Petroläther in gelben Nadeln und schmilzt bei 96°.

0.2079 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 751 mm).

C₁₄H₁₁O₃N. Ber. N 5.81. Gef. N 6.08.

Abkömmlinge des Diacetyl-biphenylenoxyds.

Dioxim, OC₁₂H₆[C:(NOH).CH₃]₂: 5 g des Diketons in 30 ccm Alkohol werden mit 4.2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 15 ccm 6-n Kalilauge 2 Stdn. gekocht, dann in 90 ccm heißes Wasser eingetragen, um das Dioxim in gut filtrierbarer Form zu fällen. Aus Alkohol weißes, sandiges Pulver, Schmp. 250° unter Zersetzung.

0.1432 g Sbst.: 0.3566 g CO₂, 0.0664 g H₂O. — 0.1381 g Sbst.: 12.1 ccm N (10°, 756 mm).

C₁₆H₁₄O₃N₂. Ber. C 68.10, H 4.98, N 9.93. Gef. C 67.94, H 5.19, N 10.19.

Diamino-biphenylenoxyd, OC₁₂H₆(NH₂)₂: Aus 2.8 g des Dioxims in 56 ccm Äther durch Umlagerung mit 4.2 g Phosphorpentachlorid. Sie führt zunächst zu Diacetyl-diamino-biphenylenoxyd, das aus Alkohol in weißen, bei 258° schmelzenden Blättchen herauskommt und beim Kochen mit Alkohol und verd. Salzsäure das Chlorhydrat des Diamins ergibt. Dieses selbst löst sich in heißem Alkohol mit blauer Fluorescenz und krystallisiert daraus beim Erkalten in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 213°.

3.502 mg Sbst.: 9.310 mg CO₂, 1.61 mg H₂O.

C₁₂H₁₀ON₂. Ber. C 72.58, H 5.05. Gef. C 72.52, H 5.14.

Diäthyl-biphenylenoxyd, OC₁₂H₆(C₂H₅)₂: Aus 5 g Diacetyl-biphenylenoxyd durch 2-tägiges Kochen mit 40 g amalgamiertem Zink, 120 ccm rauchender Salzsäure und 60 ccm Wasser. Farb- und geruchloses, beim Abkühlen nicht erstarrendes Öl, Sdp.₂₀ 197—199°, Sdp.₁₅₀ 334°.

0.1206 g Sbst.: 0.3791 g CO₂, 0.0756 g H₂O.

C₁₆H₁₆O. Ber. C 85.67, H 7.19. Gef. C 85.76, H 7.02.

IV. Biphenylenoxyd und Phthalsäure-anhydrid.

11.2 g Biphenylenoxyd und 30 g (3 Mol.) Phthalsäure-anhydrid werden feingepulvert, mit 100 g Nitro-benzol übergossen und nach Zugabe von 80 g gepulvertem Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung abflaut, dann noch 6 Stdn. auf etwa 50° erwärmt. Man zersetzt mit Eiswasser, bläst das Nitro-benzol ab, kocht den Rückstand wiederholt mit verd. Salzsäure aus, löst ihn in möglichst wenig heißer verd. Natriumcarbonat-Lösung und filtriert. Das braune Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einem Brei seidenglänzender Nadeln von biphenylenoxyd-phthaloylsaurem Natrium. Sie werden abgesaugt, bis zur Farblosigkeit aus heißem Wasser (zuerst unter Zusatz von Tierkohle) umkrystallisiert, und schließlich mit Salzsäure zerlegt. Die Säure krystallisiert aus Xylol in weißen Nadeln, deren Schmelzpunkt wir etwas niedriger als Stümmer, bei 203—204° fanden. Ausbeute daran etwa 13 g.

Die dunkelbraunen Mutterlaugen vom rohen biphenylenoxyd-phthaloylsauren Natrium lassen sich auch durch mehrstündigtes Kochen mit Tier-

kohle nicht völlig entfärbten. Sie werden heiß mit Salzsäure ausgefällt und geben dabei ein bräunliches Harz, das langsam zu einem durchscheinenden Glas erstarrt. Krystallisationsversuche damit blieben ergebnislos. Es besteht wohl hauptsächlich aus Biphenylenoxyd-diphthaloylsäure: denn es liefert beim Erhitzen mit Chlorzink reichlich Diphthaloyl-biphenylenoxyd.

Phthaloyl-biphenylenoxyd, $C_{20}H_{10}O_3$: 2 g Biphenylenoxyd-phthaloylsäure werden mit 2 g wasserfreiem Chlorzink vorsichtig auf 260° erhitzt, bis die anfangs stark schäumende dunkelrote Schmelze ruhig fließt. Nach dem Erkalten wird sie zerkleinert, erst mit verd. Salzsäure, danach mit Natriumcarbonat-Lösung ausgekocht und der dunkelgefärbte Rückstand entweder durch Sublimation oder, da diese mit erheblichem Substanzverlust verbunden ist, zweckmäßiger durch Krystallisation aus Nitro-benzol gereinigt. Grünlich-gelbe Nadeln, Schmp. 258° , unlöslich in den bekannten niedrigsiedenden Lösungsmitteln, löslich in konz. Schwefelsäure mit derselben tiefroten Farbe wie die Phthaloylsäure. Mit heißer, stark alkalischer Hydrosulfit-Lösung liefert sie eine ebenfalls tiefrote Kuppe, deren Färbevermögen aber nur gering ist.

0.1362 g Sbst.: 0.4002 g CO_2 , 0.0442 g H_2O .

$C_{20}H_{10}O_3$. Ber. C 80.54, H 3.36. Gef. C 80.16, H 3.36.

Phenylenoxyd-dihydro-anthranol, $C_{20}H_{11}O_2$: 3 g Phthaloyl-biphenylenoxyd wurden möglichst fein zerrieben, mit 90 ccm Wasser + 15 ccm konz. Ammoniak übergossen und mit 5 g Zinkstaub bis zum Verschwinden der alsbald eintretenden Rotfärbung und dann noch 2 Stdn. erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, getrocknet, gepulvert und zur Vollendung der Reduktion noch einmal wie vorher mit Ammoniak und Zinkstaub behandelt, danach 3-mal mit je 25 ccm Petroläther (Sdp. um 90°) ausgekocht. Aus den prachtvoll blau fluoreszierenden Auszügen schied sich beim Erkalten ein hellgelbes Pulver aus, das, nochmals aus Petroläther umkrystallisiert, bei 169° zu einer roten Flüssigkeit schmolz und auf das Dihydro-anthranol stimmende Analysenwerte ergab:

0.1505 g Sbst.: 0.4621 g CO_2 , 0.0667 g H_2O .

$C_{20}H_{14}O_2$. Ber. C 83.92, H 4.90. Gef. C 83.82, H 5.11.

Die Petroläther-Mutterlaugen davon waren tief-gelb. Sie setzten beim Einengen noch etwas Dihydro-anthranol und daneben einen anderen leuchtend grünlich gelben Stoff ab, der bei 311° schmolz und bereits vorher aus Phthaloyl-biphenylenoxyd durch Zinkstaub-Destillation erhalten war. Aus dem Eisessig-Auszug des dabei auftretenden Sublates krystallisierte zunächst eine sehr geringe Menge gelblicher Blättchen von Schmp. 208° , dann die Verbindung vom Schmp. 311° , die in der Hauptsache ungelöst geblieben war und durch Aufnehmen in heißem Nitro-benzol leicht weiter gereinigt werden konnte. Sie bildete gelbe, grün fluoreszierende Blättchen, deren Zusammensetzung nahezu der Formel $C_{20}H_{12}O$ des Phenylenoxyd-anthracens entsprach:

3.677 mg Sbst.: 11.990 mg CO_2 , 1.580 mg H_2O .

$C_{20}H_{12}O$. Ber. C 89.52, H 4.51. Gef. C 88.96, H 4.81.

Dieser Formulierung widerspricht aber der hohe Schmelzpunkt des Stoffes (Phthaloyl-biphenylenoxyd: Schmp. 258° !) und seine lebhafte Färbung. Die Aufklärung seiner Natur muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Diphthaloyl-biphenylenoxyd, $C_{28}H_{12}O_5$: Aus der rohen Biphenylenoxyd-diphthaloylsäure durch Verschmelzen mit Chlorzink wie vorher. Aus Nitro-benzol feine, grünlich-gelbe Nadeln, Schmp. 295°.

0.1041 g Sbst.: 0.3000 g CO_2 , 0.0310 g H_2O .

$C_{28}H_{12}O_5$. Ber. C 78.49, H 2.83. Gef. C 78.62, H 3.33.

432. H. P. Kaufmann und H. Voß: Die Umsetzung von γ -Dicarbonsäurechloriden mit Natrium-salicylat. (Substituierte Salicylsäuren, III.¹).)

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1923.)

Vergleichende Studien über die Resorption und Spaltung substituierter Salicylsäuren im Organismus veranlaßten den einen von uns u. a. zur Darstellung der Phthaloyl-salicylsäuren. Während die Chloride der Iso-phthalsäure und Terephthalsäure sich mit Na-Salicylat und den Alkalosalzen verschiedener Salicylsäure-ester unter Bildung der zu erwartenden Derivate glatt umsetzten, ergab *symm.* *o*-Phthalylchlorid bei gleicher Behandlung eine Kondensation von je 1 Mol. der Komponenten zu dem Salicylsäure-phthaliden-ätherester (I). Letzterer bildet einen schön krystallisierten Stoff vom Schmp. 158.5°, gibt keine Salicylsäure-Reaktion, zeigt keine saure Natur und ist bemerkenswert beständig gegenüber Alkali und Alkalicarbonat.

Der bei der Reaktion in Freiheit gesetzte Chlorwasserstoff verwandelt die Hälfte des angewandten Na-Salicylates in die freie Säure, die nicht weiter reagiert. Durch Anwendung von Dinatriumsalicylat kann diese Störung vermieden werden. Substituierte Salicylsäuren verhalten sich ganz analog. So wurden 5-Brom-salicylsäure-phthaliden-ätherester, 3,5-Dibrom-salicylsäure-phthaliden-ätherester und 5-Nitro-salicylsäure-phthaliden-ätherester dargestellt. Letztgenannte Verbindung läßt sich ohne Aufspaltung des Ringsystems in das entsprechende Aminoderivat überführen, das nach Diazotierung mit Anilin und β -Naphthol gekuppelt wurde.

Es war nun die Frage zu beantworten, ob diese Reaktion für alle γ -Dicarbonsäure-chloride Gültigkeit hat und dementsprechend ausgewertet werden kann. Damit in engem Zusammenhang steht die Erörterung der Umlagerung der *symm.* Säurechloride in ihre *asymm.* Formen und der Bildung asymmetrisch konfigurierter Derivate aus ersteren. Nachstehend werden zunächst Versuche mit anderen γ -Dicarbonsäure-chloriden beschrieben.

Kernsubstituierte Phthalylchloride.

Tetrachlor-phthalylchlorid (Schmp. 118°): Es wurde mit kleiner Abänderung nach Graebe²) dargestellt und reagierte in Benzol im Verlauf von 24 Stdn mit Dinatriumsalicylat unter Bildung des Salicylsäure-tetrachlor-phthaliden-ätheresters (II) vom Schmp. 199°, der gegen kalte Natriumcarbonat-Lösung beständig ist, bei längerem Erhitzen jedoch zu Salicylsäure und Tetrachlor-phthalsäure verseift wird. Der durch die asymmetrische Konfiguration des neuen Stoffes gegebene Hinweis veran-

¹) s. B. 55, 282 [1922]; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33, 120 [1923].

²) A. 238, 328 [1887].