

2-Acetyl-5.8-dioxy-6.7-benzoanthrachinon. Trägt man 1.4-Naphthohydrochinon und Acetyl-phthalsäure-anhydrid in die Schmelze von Aluminiumchlorid Natriumchlorid ein, so erhält man das mit Aceton ausziehbare Naphthoderivat; Ausbeute 7 g, Schmp. 230–250°, rote Drusen (aus Xylol). Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot mit starker gelbroter Fluoreszenz.

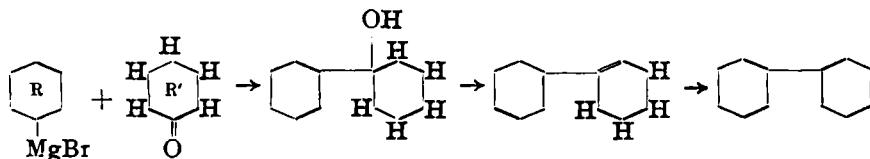
$C_{26}H_{12}O_8$ (332.1). Ber. C 72.27, H 3.64. Gef. C 72.38, H 3.79.

Frankfurt a. M., Juli 1932.

261. Fritz Mayer und Rudolf Schiffner: Über eine allgemeine Synthese von Diarylverbindungen (Vorläufig. Mitteil.).

(Eingegangen am 30. Juli 1932.)

R. Weiß und K. Woidich¹⁾ haben aus dem Kondensationsprodukt von Naphthyl-magnesiumbromid und Cyclohexanon mit folgender Wasser-Abspaltung das 1.1'-Naphthyl-cyclohexen- $\Delta^{1,2}$ erhalten, welches bei der Dehydrierung 1-Phenyl-naphthalin lieferte. Die gleiche Reaktionsfolge ist von ihnen, vom Phenyl-magnesiumbromid und α -Tetralon ausgehend, über das 1-Phenyl-dialin durchgeführt worden. Seit längerer Zeit waren wir damit beschäftigt, auf dem Grundgedanken dieser Arbeit eine allgemeine Methode zur Darstellung von Diarylverbindungen zu entwickeln:



R = arom. Grignard-Verb., R' = Keton der hydro-aromat. Reihe.

Eine Arbeit der HHrn. Sherwood, Short und Stansfield²⁾ über „the preparation of unsymmetrical diphenyl derivatives“ veranlaßt uns, über einige Ergebnisse zu berichten. Die Genannten haben die Arbeit von Weiß und Woidich nicht angeführt, sie ist ihnen wohl unbekannt geblieben.

Die Einwirkung von Naphthyl-magnesiumbromid auf 2-Methyl-cyclohexanon lieferte uns ein 1-(1'-Naphthyl)-2-oder-6-methyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclohexen vom Schmp. 55–56° (farblose Nadeln aus Methanol).

$C_{17}H_{18}$ (222.14). Ber. C 91.83, H 8.16. Gef. C 91.91, H 8.32.

Die Dehydrierung mit Schwefel ergab das 1-o-Tolyl-naphthalin vom Schmp. 63° (farblose Nadeln aus Methanol).

$C_{17}H_{14}$ (218.11). Ber. C 93.53, H 6.46. Gef. C 93.47, H 6.49.

Weiter ist die Darstellung von 4-Methyl-diphenyl durchgeführt worden. Die Synthese hat noch eine größere Reichweite; setzt man Cyclohexandion mit 2 Mol. Phenyl-magnesiumbromid um, so erhält man beim Aufarbeiten ohne weitere Dehydrierung eine Fraktion vom Sdp. 280

¹⁾ Monatsh. Chem. 46, 453 [1925].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 1832.

bis 370°, die größtenteils erstarrt. Die Krystalle erwiesen sich als Terphenyl vom Schmp. 210–211° (Literatur-Angabe: 211°, Misch-Schmp. 210–211°).

$C_{18}H_{14}$ (230.11). Ber. C 93.87, H 6.13. Gef. C 94.05, H 6.05.

Es ist somit in der ersten Phase schon Wasser-Abspaltung und Dehydrierung eingetreten. Endlich konnten wir bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Phenyl-dihydro-resorcin ein Öl vom Sdp. 240 bis 280° erhalten; dieses wurde mit Schwefel dehydriert und das über 290° übergehende Reaktionsprodukt mit Methanol angerieben, wobei eine kleine Menge 1.3.5-Triphenyl-benzol vom Schmp. 172° (Literatur-Angabe: 172°) erhalten wurde.

Frankfurt a. M., Juli 1932.

262. Fritz Mayer und Otto Hoffmann:
Über das 2.2'-Dianthrachinonylketon (Vorläufig. Mitteil.).

(Eingegangen am 30. Juli 1932.)

Die Ankündigung des Hrn. H. von Diesbach über den gleichen Gegenstand in dem Programm der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft für die August-Tagung in Thun veranlaßt uns, über die Darstellung dieses Ketons kurz zu berichten, um uns das Recht der Weiterführung unserer Arbeit über diese neue Verbindungsklasse zu sichern.

Ausgehend von 3.3'-Dinitro-4.4'-diamino-benzophenon haben wir das Anhydrid der Benzophenon-3.3'.4.4'-tetracarbonsäure dargestellt, dieses mit 2 Mol. Benzol kondensiert und das erhaltene Produkt mit Schwefelsäure zum Ring geschlossen. Das so entstandene 2.2'-Dianthrachinonylketon bildet schwach grünliche Blättchen vom Schmp. 300–301°. Es gibt eine dunkelbraune Küpe und zeigt gelbe Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure.

3.998 mg Sbst.: 11.53 mg CO_2 , 1.31 mg H_2O .

$C_{20}H_{14}O_2$ (442.11). Ber. C 78.71, H 3.19. Gef. C 78.66, H 3.67.

Die Kondensation des Anhydrides der Benzophenon-tetracarbonsäure mit Hydrochinon in der Aluminiumchlorid-Kochsalz-Schmelze führte zum 5.8.5'.8'-Tetraoxy-2.2'-dianthrachinonylketon vom Schmp. 350° in Gestalt roter Blättchen, deren Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure carminrot mit violetter Fluoreszenz ist. Die Substanz löst sich schwer mit blauer Farbe in Alkali und gibt eine dunkelgrüne Küpe.

4.020 mg Sbst.: 10.09 mg CO_2 , 1.08 mg H_2O .

$C_{20}H_{14}O_6$ (506.11). Ber. C 68.76, H 2.78. Gef. C 68.45, H 3.01.

Frankfurt a. M., 29. Juli 1932.
