

MAXIMILIAN ZANDER und WALTER H. FRANKE

**Synthesen von 9-Methyl-2.3;6.7-dibenzo-carbazol, 9-Methyl-2.3;5.6-dibenzo-carbazol und Dinaphtho-[2'.3':2.3;2".3":5.6]-carbazol**

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke und Teerverwertung AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 24. Februar 1965)

Die aus 9-Methyl-carbazol und Bernsteinsäureanhydrid zugängliche bekannte Säure V wurde über VI, Ringschluß zu VII, Hydrierung zu VIII und Selen-Dehydrierung in das 9-Methyl-2.3;5.6-dibenzo-carbazol (IV) übergeführt. Analog bildet sich das 9-Methyl-2.3;6.7-dibenzo-carbazol (II). — Die Elbs-Reaktion des 3.6-Di-*o*-toluoyl-carbazols (XII) gibt neben dem früher beschriebenen Dinaphtho-carbazol XIII das Dinaphtho-[2'.3':2.3;2".3":5.6]-carbazol (XIV), das auch durch Elbs-Reaktion des Ketons XVIII zugänglich ist.

9-METHYL-2.3;6.7-DIBENZO-CARBAZOL (II) UND 9-METHYL-2.3;5.6-DIBENZO-CARBAZOL (IV)

Die den aromatischen Kohlenwasserstoffen vom „Phen“-Typus (Phenanthren, Tetraphen, Pentaphen, Hexaphen und Heptaphen) entsprechenden Carbazole sind bis auf das Pentaphen-analoge 2.3;6.7-Dibenzo-carbazol (I) bekannt. Im Zusammenhang mit spektroskopischen Untersuchungen in der Carbazol-Reihe<sup>1)</sup> waren I bzw. sein 9-Methyl-Derivat (II) von besonderem Interesse. Die Synthese des 9-Methyl-2.3;6.7-dibenzo-carbazols (II) sowie des 9-Methyl-2.3;5.6-dibenzo-carbazols (IV) beschreiben wir in der vorliegenden Arbeit.

Die aus 9-Methyl-carbazol und Bernsteinsäureanhydrid durch Friedel-Crafts-Acylierung zugängliche Dicarbonsäure V<sup>2)</sup> läßt sich durch Clemmensen-Reduktion in die Säure VI überführen.

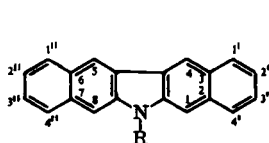
Der Ringschluß der Säure VI gelingt mit Polyphosphorsäure und führt zu einem nicht trennbaren Diketongemisch. Grundsätzlich können die Diketone VII, IX und XI entstehen. Während eine direkte Bestimmung des Isomeren-Verhältnisses nicht möglich war, ergab sich aus der Überführung in die entsprechenden 9-Methyl-dibenzo-carbazole, bei der das Isomeren-Verhältnis nicht geändert wird, daß im Ketongemisch VII und IX im Verhältnis 7:3 vorliegen, während XI überhaupt nicht gebildet wird.

Da die Trennung der Ketone VII und IX mißlang, wurde für die weiteren Reaktionen ihr Gemisch verwendet. Durch Huang-Minlon-Reduktion ließ es sich in die 9-Methyl-octahydro-dibenzocarbazole VIII und X überführen. Von diesen konnte das mengenmäßig überwiegende VIII durch fraktionierte Kristallisation in reiner Form erhalten werden, nicht dagegen das in geringerer Menge vorhandene X. Die Reinheit von VIII ergibt sich aus der Konstanz von Schmelzpunkt und IR-Spektrum bei

1) M. ZANDER und W. H. FRANKE, Chem. Ber. 98, 588 [1965].

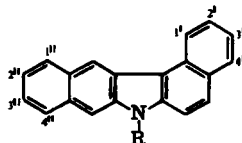
2) D. R. MITCHELL und S. G. P. PLANT, J. chem. Soc. [London] 1936, 1295.

weiteren Reinigungsoperationen sowie daraus, daß es bei der Selen-Dehydrierung ausschließlich 9-Methyl-2.3;5.6-dibenzo-carbazol (IV) liefert.



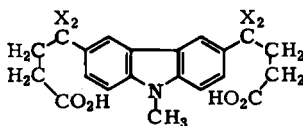
I: R = H

II: R = CH<sub>3</sub>



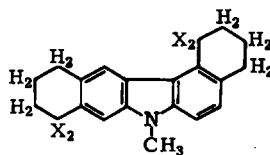
III: R = H

IV: R = CH<sub>3</sub>



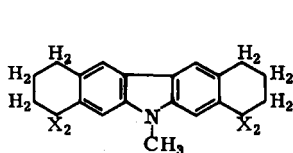
V: X<sub>2</sub> = O

VI: X<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>



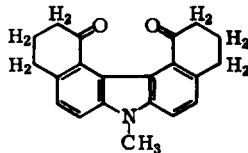
VII: X<sub>2</sub> = O

VIII: X<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>



IX: X<sub>2</sub> = O

X: X<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>



XI

Zur Darstellung des 9-Methyl-2.3;6.7-dibenzo-carbazols (II) wurde das Gemisch der beiden 9-Methyl-octahydro-dibenzocarbazole VIII und X mit *Selen* dehydriert und die entstandene Mischung der isomeren 9-Methyl-dibenzocarbazole II und IV an Aluminiumoxyd getrennt. Beide Isomere ließen sich rein erhalten. — Aus dem Vergleich der UV-Spektren der bei der Chromatographie anfallenden Fraktionen sowie des Rohprodukts der Selendehydrierung mit dem UV-Spektrum des bekannten 3.4;5.6-Dibenzo-carbazols ergibt sich, daß dessen 9-Methylderivat bei der beschriebenen Synthese nicht entsteht.

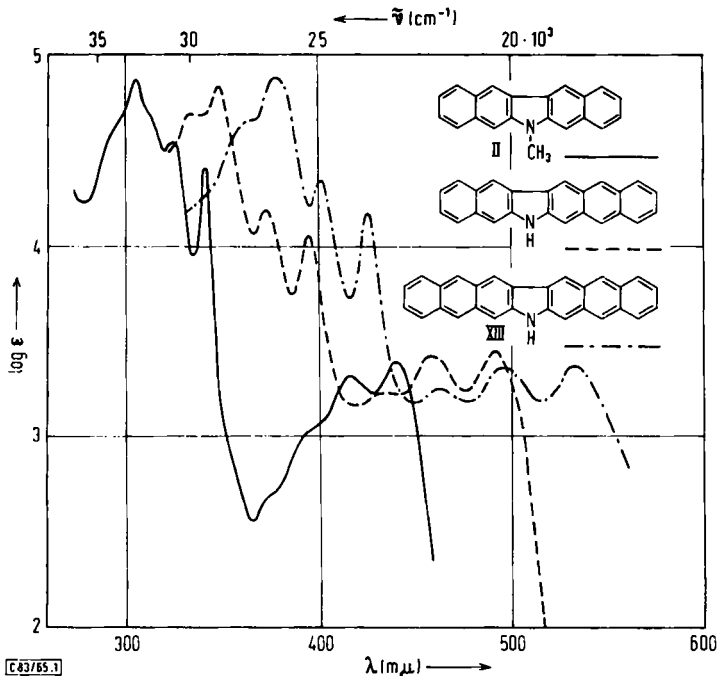
Die symmetrische Verbindung II schmilzt höher als die unsymmetrische IV. Das UV-Spektrum von II entspricht im Typus vollständig den Spektren seiner Benzologen (siehe Abbild. 1), während das Spektrum von IV im Typus dem des entsprechenden Dinaphthocarbazols XIV sehr ähnelt (Abbild. 2). Aufgrund dieser Zusammenhänge dürfte an der Zuordnung der Konstitutionen kein Zweifel bestehen.

BUCHERER<sup>3)</sup> hat mit der nach ihm benannten Synthese ein Dibenzocarbazol erhalten, für das er die Konstitution 2.3;5.6-Dibenzo-carbazol (III) annimmt. — WARD und PEARSON<sup>4)</sup>

<sup>3)</sup> H. TH. BUCHERER und M. HAYASHI, J. prakt. Chem. 132, 302 [1931].

<sup>4)</sup> E. R. WARD und B. D. PEARSON, J. chem. Soc. [London] 1959, 1676.

beschreiben ein Dibenzocarbazol, für das sie die Konstitution I vermuten. Aufgrund der von diesen Autoren für ihre Verbindung angegebenen UV-Banden ist jedoch sicher, daß der Verbindung eine andere Konstitution zukommen muß.



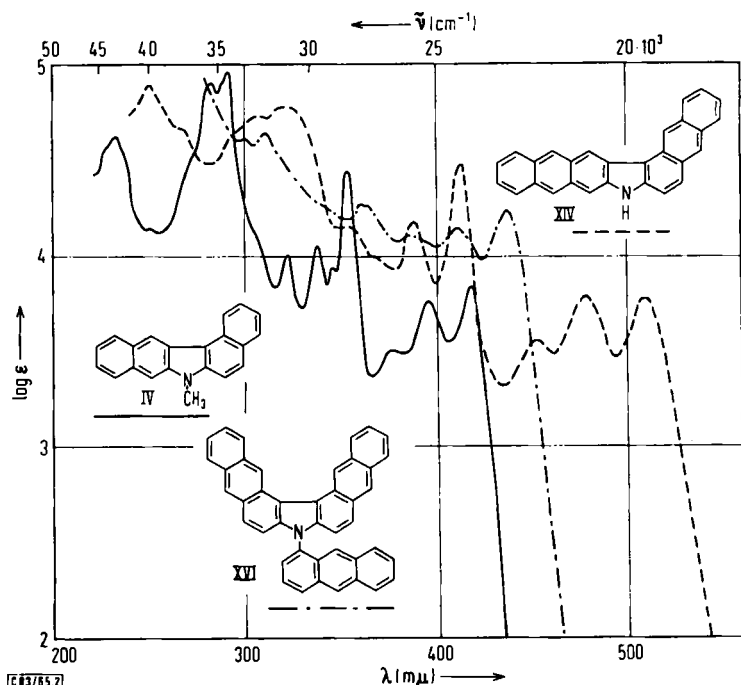
Abbild. 1. Absorptionsspektren (Maxima der Banden in  $m\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern).  
 9-Methyl-2,3;6,7-dibenzocarbazol (II) in Äthanol (—): 440 (3.41), 416 (3.33), ca. 395 (3.04, Schulter), ca. 375 (2.72, Schulter), 342 (4.43), 324 (4.56), 304 (4.88), ca. 295 (4.65, Schulter), 262 (4.76).  
 2,3-Benzo-naphtho-[2'':3'':6,7]-carbazol in Trichlorbenzol (---): 492 (3.45), 458 (3.42), 435 (3.24), 394 (4.06), 373 (4.20), 348 (4.84), 335 (4.70).  
 Dinaphtho-[2':3':2,3;2'':3'':6,7]-carbazol (XIII) in Trichlorbenzol (- · - · -): 535 (3.38), 497.5 (3.37), 465 (3.26), 426 (4.18), 403 (4.36), 377.5 (4.88), 365 (4.66)

#### DINAPHTHO-[2':3':2,3;2'':3'':5,6]-CARBAZOL (XIV)

Als ein Produkt der Elbs-Reaktion des 3,6-Di-*o*-toluoyl-carbazols (XII) wurde schon früher das Dinaphthocarbazol XIII<sup>5)</sup> isoliert. Die jetzt nochmals durchgeführte Elbs-Reaktion ergab neben XIII ein weiteres Dinaphthocarbazol, für das wir die Konstitution XIV annehmen.

Grundsätzlich sind bei der Elbs-Reaktion von XII außer XIII nur die Dinaphthocarbazole XIV und XV zu erwarten, wenn man, wozu die bisherigen Erfahrungen berechtigen, Umlagerungen bei Elbs-Reaktionen in der Carbazol-Reihe ausschließt. Daß es sich bei dem neuen Dinaphthocarbazol nicht um XV handeln kann, ergibt sich aus seinem UV-Spektrum (siehe Abbild. 2), das für XV erheblich kürzerwellig als das von XIII liegen sollte, was bei dem neuen Dinaphthocarbazol nicht der Fall

<sup>5)</sup> M. ZANDER und W. H. FRANKE, Chem. Ber. 96, 699 [1963].



Abbild. 2. Absorptionsspektren (Maxima der Banden in  $m\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern).  
 9-Methyl-2,3:5,6-dibenzo-carbazol (IV) in Äthanol (—): 418 (3.83), 396 (3.76), 378 (3.50), 354 (4.44), 346 (3.94), 338 (4.06), 322 (4.00), 291 (4.96), 282 (4.90), 233 (4.62).  
 Dinaphtho-[2'.3':2.3;2''.3'':5.6]-carbazol (XIV) in Trichlorbenzol (---): 510 (3.77), 480 (3.78), 453 (3.56), 413 (4.48), 390 (4.16), 370 (3.98, Schulter), 354 (4.16), 323 (4.78), 310 (4.72, Schulter), ca. 266 (4.66, Schulter), 250 (4.90) (ab 320  $m\mu$  in Dioxan).  
 9-[Anthryl-(1)]-[dinaphtho-2'.3':3.4;2''.3'':5.6-carbazol] (XVI) in Trichlorbenzol (- · - · -): 438 (4.22), 411 (4.14), 387 (4.10), 360 (4.26), 312 (4.64), 300 (4.60) (ab 350  $m\mu$  in Benzol)

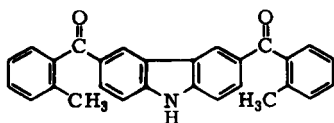
ist. Es zeigt auch keinerlei Ähnlichkeit hinsichtlich der Bandenlagen mit einer früher beschriebenen Verbindung<sup>6)</sup>, für die die Konstitution XVI angenommen wurde<sup>7)</sup> (Spektrum siehe Abbild. 2). Die Spektren von XV und seiner *N*-Anthryl-Verbindung XVI<sup>6)</sup> sollten aber wegen der nicht-ebenen Anordnung des Anthracen-Rings in XVI nicht wesentlich differieren.

Das Dinaphthocarbazol XIV wurde noch auf einem anderen Wege dargestellt. Naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol (XVII)<sup>5)</sup> reagiert mit *o*-Toluoylchlorid und Aluminiumchlorid zu einer Mono-*o*-toluoyl-Verbindung, für die die Konstitution XVIII am wahrscheinlichsten ist. Die Elbs-Reaktion von XVIII gibt das Dinaphthocarbazol XIV, das in allen Eigenschaften mit der aus 3,6-Di-*o*-toluoyl-carbazol erhaltenen Verbindung identisch ist.

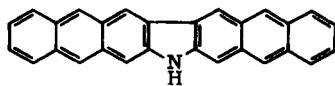
XIV addiert Maleinsäureanhydrid zu XIX, dessen UV-Spektrum (siehe Versuchs- teil) erwartungsgemäß dem eines alkylsubstituierten Carbazols entspricht.

6) M. ZANDER und W. H. FRANKE, Chem. Ber. 97, 304 [1964].

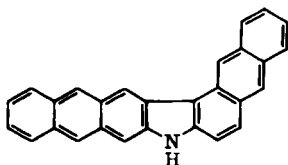
7) Die 1-Position als Verknüpfungsstelle des Anthrylrestes in XVI ist nicht sicher.



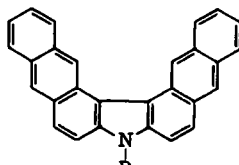
XII



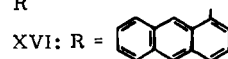
XIII



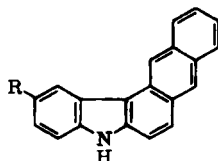
XIV



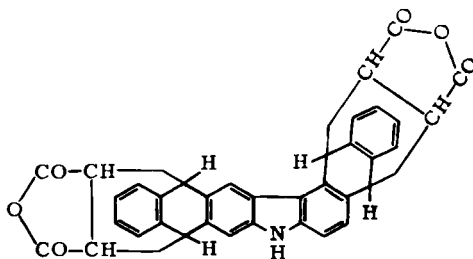
XV: R = H



XVI: R =



XVII: R = H

XVIII: R = (o)H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO

XIX

Bemerkenswert ist, daß der Ringschluß weder der Dicarbonsäure VI noch des Diketons XII gleichzeitig zur 4- und 5-Stellung des Carbazolkerns erfolgt, sondern in beiden Fällen bevorzugt zur 2- und 5-Stellung und in untergeordnetem Maße zur 2- und 7-Stellung.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

9-Methyl-3.6-bis-[ $\gamma$ -carboxy-propyl]-carbazol (VI): 40 g 9-Methyl-3.6-bis-[ $\beta$ -carboxy-propionyl]-carbazol (V)<sup>2)</sup>, 480 g Zinkamalgal<sup>3)</sup> und 200 ccm konz. Salzsäure werden in 480 ccm Eisessig 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa der halben Reaktionszeit werden weitere 80 ccm konz. Salzsäure und 80 ccm Eisessig zugegeben. Nach Abkühlen gießt man das Eisessig/Salzsäure-Gemisch, das die Säure VI suspendiert enthält, vom Zinkamalgal ab und gewinnt die Säure durch Absaugen. Reste von VI werden vom Zinkamalgal mit Wasser abgespült und ebenfalls abgesaugt. Man löst die Säure in 1000 ccm 3-proz. Natronlauge, filtriert und fällt sie wieder mit Salzsäure, Ausb. 23.7 g (64%). Zur Analyse wurde einige Male aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 231–232°. UV-Absorptionsbanden (als Kaliumsalz) in 50-proz. Äthanol: 354 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 3.56), 340 (3.56), 299 (4.28), ca. 295 (4.13, Schulter), 267 (4.34), ca. 250 (4.40, Schulter), 240 (4.64).

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub> (353.4) Ber. C 71.37 H 6.56 N 3.96 Gef. C 70.93 H 6.62 N 4.10

\*) Die Analysen wurden von A. BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt. Alle Schmp. sind unkorrigiert und in evakuierten Kapillaren genommen.

<sup>3)</sup> Hergestellt nach GATTERMANN-WIELAND, Die Praxis des organischen Chemikers, 33. Aufl., S. 349, Walter de Gruyter & Co, Berlin 1948.

9-Methyl-1'.2'.3'.4'.1''.2''.3''.4''-octahydro-1'.4''-dioxo-2.3;5.6-dibenzo-carbazol (VII) und 9-Methyl-1'.2'.3'.4'.1''.2''.3''.4''-octahydro-4'.4''-dioxo-2.3;6.7-dibenzo-carbazol (IX): 10 g Säure VI (Rohprodukt) werden mit 100 ccm Polyphosphorsäure<sup>9)</sup> 2 Stdn. unter Rühren auf 50° (Badtemperatur) erhitzt. Anschließend verdünnt man mit Wasser, saugt das ausgeschiedene Ketongemisch VII/IX ab, wäscht mit Wasser und extrahiert das noch feuchte Produkt mit 3-proz. Kalilauge in der Wärme. Der Rückstand (6.2 g) wird bei ca. 300°/10<sup>-3</sup> Torr sublimiert; Ausb. 2.6 g (29%). Zur Analyse wird das Ketongemisch VII/IX aus Äthanol umkristallisiert; breite, gelbe Nadeln vom Schmp. 244–246°.

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (317.4) Ber. C 79.47 H 6.03 N 4.41 Gef. C 79.63 H 6.06 N 4.42

Versuche, das Ketongemisch durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aus Äthanol zu trennen, führten nicht zum Erfolg, wie sich aus den Schmp. und IR-Spektren der erhaltenen Kristallisationsfraktionen ergab.

9-Methyl-1'.2'.3'.4'.1''.2''.3''.4''-octahydro-2.3;5.6-dibenzo-carbazol (VIII) und 9-Methyl-1'.2'.3'.4'.1''.2''.3''.4''-octahydro-2.3;6.7-dibenzo-carbazol (X): 3.0 g des Diketongemisches VII/IX (Sublimat), 3.0 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat und 3 g Natriumhydroxyd werden in 120 ccm Diäthylenglykol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend destilliert man Wasser und überschüss. Hydrazinhydrat ab, bis der Siedepunkt auf 200° gestiegen ist, und erhitzt noch 3 Stdn. zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch der Octahydro-Verbindungen VIII/X durch Eingießen in Wasser ausgefällt, abgesaugt, neutral gewaschen und bei ca. 250°/10<sup>-2</sup> Torr sublimiert; Ausb. 1.9 g (71%). Zur Analyse wurde das Gemisch aus Leichtbenzin umkristallisiert.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N (289.4) Ber. C 87.15 H 8.01 Gef. C 87.50 H 7.82

Durch mehrfache fraktionierte Kristallisation des Gemisches VIII/X aus Leichtbenzin konnte VIII rein erhalten werden, während die Reindarstellung des in geringerer Menge vorliegenden Isomeren X nicht gelang. VIII kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 170.5–171.5°. UV-Absorptionsbanden (Äthanol): 356 mμ (log ε = 3.67), 340 (3.61), 303 (4.33), ca. 295 (4.12, Schulter), 274 (4.36), 246 (4.68).

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N (289.4) Ber. C 87.15 H 8.01 Gef. C 86.94 H 7.92

Die Einheitlichkeit von VIII folgt aus der Konstanz von Schmp. und IR-Spektrum beim weiteren Kristallisieren und ferner daraus, daß es bei der Selen-Dehydrierung (325°, 6 Stdn.) ausschließlich 9-Methyl-2.3;5.6-dibenzo-carbazol (IV) gibt, wie durch das UV-Spektrum nachgewiesen wurde.

9-Methyl-2.3;5.6-dibenzo-carbazol (IV) und 9-Methyl-2.3;6.7-dibenzo-carbazol (II): 1.0 g des obigen Gemisches VIII/X und 2.0 g Selen werden 6 Stdn. auf 325° (Badtemperatur) unter CO<sub>2</sub>-Überleiten erhitzt. Anschließend extrahiert man die erstarrte Schmelze erschöpfend mit insgesamt 125 ccm Leichtbenzin in der Siedehitze. Die erhaltene Lösung wird an Aluminiumoxyd (standardisiert für Chromatographie, Riedel de Haën) chromatographiert, wobei man anfangs mit reinem Benzin (Sdp. 100/125°), später mit steigendem Zusatz von Benzol, zuletzt mit Benzin/Benzol (2:3) entwickelt. Die Chromatographie wird zweckmäßig UV-spektroskopisch verfolgt. Aus den ersten Fraktionen erhält man reines IV (0.14 g). Die folgenden Fraktionen sind Gemische von II und IV mit zunehmenden Mengen an II, während man aus den letzten Fraktionen reines II (40 mg) isoliert. — Aus dem UV-Spektrum ergibt sich im Rohprodukt das Verhältnis IV : II = 7 : 3.

IV kristallisiert aus Benzin in blaßgelben Nadeln vom Schmp. 188.5–190°. Die Lösungs-farbe in konz. Schwefelsäure ist orangerot und schlägt bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure nach Karminrot um.

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N (281.3) Ber. C 89.65 H 5.37 Gef. C 89.68 H 5.32

<sup>9)</sup> Hergestellt nach F. UHLIG, Angew. Chem. 66, 435 [1954].

II ergibt aus Benzin breite, gelbe Nadeln vom Schmp. 244–245°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot und schlägt bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure nach Blaugrün um.

$C_{21}H_{15}N$  (281.3) Ber. C 89.65 H 5.37 Gef. C 89.29 H 5.39

6-[*o*-Toluoyl]-naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol (XVIII): Zu 8.4 g Naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol (XVII) und 6.5 g Aluminiumchlorid in 37 ccm Schwefelkohlenstoff werden bei Raumtemperatur unter Rühren allmählich 5.1 g *o*-Toluoylchlorid in 9 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben und die Mischung anschließend 1 Stde. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dann zersetzt man mit Eis/verd. Salzsäure, verdampft das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in Xylol auf und wäscht die Lösung je zweimal mit verd. Salzsäure, Wasser und Ammoniak, filtriert und treibt das Xylol ab. Der Rückstand (ca. 10 g) wird für die anschließend beschriebene Elbs-Reaktion ohne weitere Reinigung verwendet. — Das Keton XVIII schmilzt aus Benzol bei ca. 220° (Zers.).

$C_{28}H_{19}NO$  (385.4) Ber. N 3.63 Gef. N 3.56

*Dinaphtho*-[2'.3':2.3;2''.3'':5.6]-carbazol (XIV)

a) Aus 6-[*o*-Toluoyl]-naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol (XVIII): Das rohe Keton XVIII (ca. 10 g) wird unter  $CO_2$  30 Min. auf 420–440° erhitzt. Anschließend sublimiert man das Rohprodukt (8 g) i. Vak.; bis ca. 250°/10<sup>-3</sup> Torr gehen 0.3 g Naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol (XVII) über und dann bis ca. 350°/10<sup>-3</sup> Torr 2.2 g Sublimat, das die Hauptmenge des entstandenen Carbazols XIV enthält. Das Sublimat wird in der Siedehitze zweimal mit Benzol und anschließend je einmal mit Xylol und Monochlorbenzol extrahiert und der Rückstand aus *o*-Dichlor-benzol umkristallisiert; Ausb. 0.1 g.

b) Aus 3.6-Di-*o*-toluoyl-carbazol (XII): 115 g XII<sup>5)</sup> werden unter  $CO_2$  45 Min. auf 400 bis 420° erhitzt. Das Rohprodukt (86 g) extrahiert man zunächst mit 200 ccm Benzol bei Raumtemperatur, anschließend mit 300 ccm Benzol in der Siedehitze. Die vereinigten Lösungen geben nach Einengen auf 80 ccm ein Kristallisat A (3.2 g) sowie eine Mutterlauge a. Den Rückstand der Extraktion (70 g) zieht man nochmals mit 300 ccm Benzol und anschließend mit 300 ccm Xylol in der Siedehitze aus und engt die vereinigten Lösungen auf 100 ccm ein, wobei ein Kristallisat B (4.1 g) sowie eine Mutterlauge b anfallen. Aus dem Extraktionsrückstand (61 g) erhält man beim weiteren zweimaligen Extrahieren mit je 300 ccm Xylol in der Siedehitze und Einengen der vereinigten Lösungen auf 100 ccm ein Kristallisat C (2.9 g) und eine Mutterlauge c. Der Rückstand der letzten Extraktion (56 g) wird schließlich noch mit 300 ccm *o*-Dichlor-benzol in der Siedehitze ausgezogen und die Lösung auf 50 ccm eingeeengt, wobei man ein weiteres Kristallisat D (5.5 g) und eine Mutterlauge d erhält. — Der zuletzt anfallende Extraktionsrückstand (50 g) liefert beim Sublimieren bis 480°/10<sup>-3</sup> Torr 2.2 g Sublimat, aus dem man durch fraktionierte Resublimation 1.2 g *Dinaphtho*-[2'.3':2.3;2''.3'':6.7]-carbazol (XIII)<sup>5)</sup> erhält. — Die Mutterlaugen a, b, c und d, nach dem UV-Spektrum in der Hauptsache Naphtho-[2'.3':3.4]-carbazol (XVII) enthaltend, werden vereinigt und an Aluminiumoxyd (standardisiert für Chromatographie, Riedel de Haën) in Xylol chromatographiert, wobei man 4.0 g reines XVII<sup>5)</sup> erhält. — Die Kristallisate A, B und C, die nach dem UV-Spektrum die Hauptmenge des gebildeten *Dinaphtho*-[2'.3':2.3;2''.3'':5.6]-carbazols (XIV) enthalten, werden vereinigt (10.2 g) und bis 290°/10<sup>-4</sup> Torr fraktioniert sublimiert. Der schwerstflüchtige Anteil (3.8 g) gibt nach Extraktion mit je 200 ccm Benzol und 150 ccm Xylol in der Siedehitze und anschließendem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol 2.5 g XIV, mit der nach a) erhaltenen Verbindung in allen Eigenschaften identisch.

XIV kristallisiert in roten Platten, die bei 370–372° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure kirschrot, bei Zugabe einiger Tropfen konz. Salpetersäure nach Blau umschlagend, lösen.

$C_{28}H_{17}N$  (367.4) Ber. C 91.52 H 4.66 Gef. C 91.20 H 4.71

*Maleinsäureanhydrid-Addukt XIX*: 0.20 g *XIV* werden in 4.0 g *Maleinsäureanhydrid* 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend verdünnt man mit Aceton, fällt das Addukt *XIX* aus der filtrierten Lösung mit Wasser, saugt ab, nimmt in 3-proz. *Natronlauge* auf und fällt die *Tetracarbonsäure* mit verd. Salzsäure; Ausb. 0.23 g. — Zur Analyse wurde die freie Säure in siedendem Xylol mit *Acetanhydrid* zu *XIX* anhydriert, Schmp. ca. 298° (*Zers.*).

$C_{36}H_{21}NO_6$  (563.5) Ber. C 76.72 H 3.75 N 2.49 Gef. C 76.52 H 3.81 N 2.81

UV-Absorptionsbanden (als Kaliumsalz) in 50-proz. Äthanol: 346 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.68$ ), 333 (3.73), 303 (4.43), 292 (4.30), 274 (4.53), 248 (4.70).

[83/65]