

## Mitteilungen.

30. C. Liebermann und M. Kardos:

Über die **Einwirkung des Oxalylchlorids auf mehrkernige Kohlenwasserstoffe.** (Fortsetzung)<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 7. Januar 1913.)

In der letzten Mitteilung des einen von uns war zwar für die dort beschriebene Diphenyl-2.4.2'.4'-tetracarbonsäure die Konstitution durch ihre Gewinnung über das Umlagerungsprodukt des 2.7-Dimethyl-phenanthrenchinon-oxims einwandfrei bewiesen worden, zugleich aber war diese Säure infolge des umständlichen Wegs, der zu ihrer Gewinnung eingeschlagen werden mußte, in so kleiner Menge erhalten worden, daß ihre anderweitige Gewinnung auf einem einfacheren Wege erwünscht erschien. Einen solchen konnte, wie auch schon früher beiläufig erwähnt, die Oxydation des nicht besonders schwer zugänglichen 2.4.2'.4'-Dixyls darbieten. Dieser Weg wurde jetzt auch von uns beschritten und ergab die vollständige Identität der so erhaltenen Diphenyl-2.4.2'.4'-tetracarbonsäure mit der auf dem erst erwähnten Wege entstandenen.

Dieselbe Säure wurde jetzt ferner auch, allerdings nur in kleinerer Menge, bei der weitergetriebenen direkten Oxydation des 2.7-Dimethyl-phenanthrenchinons, wobei als Hauptprodukt die früher beschriebene Phenanthrenchinon-2-carbonsäure entsteht, gewonnen.

Nachdem das 2.4.2'.4'-Dixyl in so leichter Weise<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Oxalylchlorid in 2.4.2'.4'-Dixyl-dicarbonsäure und diese durch Oxydation in Diphenyl-hexacarbonsäure hatte übergeführt werden können, schien es angezeigt, noch höher methylierte Diphenyle in der gleichen Richtung zu untersuchen. In diesem Wunsche bestärkte uns namentlich auch die Aussicht, zu noch höher carboxylierten Diphenylen und zu neuen Phenanthrenchinonen zu gelangen. Von den möglichen Hexamethyl-diphenylen ist die 2.4.5.2'.4'.5'-Verbindung bereits durch die Arbeiten von Ullmann<sup>3)</sup> bekannt und von dem leicht rein zu beschaffenden  $\psi$ -Cumidin aus darstellbar. Wenn von diesem Hexamethyl-diphenyl bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auch die Entstehung einer Dicarbonsäure bestimmt zu erwarten war, und gemäß der Stellung der Methyl- auch

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen B. **44**, 202, 852, 1453 [1911]; **45**, 1186 [1912].

<sup>2)</sup> l. c., B. **45**, 1201 [1912].

<sup>3)</sup> A. **332**, 48 [1904].

die Bildung eines entsprechenden Phenanthrenchinons möglich war, so war es doch ungewiß, ob letzteres hier entstehen würde, da ein solches Chinon sich aus dem Dixyl mit der gleichen Stellung seiner 4 Methyl nicht gebildet hatte. Dagegen war es möglich, daß die beiden neu hinzugekommenen Methyl e wieder fördernd auf die Phenanthrenchinon-Bildung wirken könnten.

Daß beide Reaktionen, die Carboxylierung sowohl, wie die Chinonbildung beim 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-diphenyl in der gewünschten Richtung tatsächlich erfolgen, ergibt der experimentelle Teil.

Die Hexamethyl-diphenyl-dicarbonsäure gelang es auch zu Diphenyl-octocarbonsäure zu oxydieren und diese durch ihr Silbersalz festzustellen; die freie Octocarbonsäure konnte allerdings noch nicht analysiert werden, da sie beim Trocknen bei höherer Temperatur auch Konstitutionswasser und Kohlensäure verliert.

Das Hexamethyl-phenanthrenchinon krystallisiert zwar ausgezeichnet, bot aber anfangs wegen der Unstimmigkeit seiner Analysenzahlen Schwierigkeiten. Es zeigte sich später, daß diese darauf beruhen, daß die Substanz im offenen Rohr nicht vollständig — vielleicht durch zu reichliche Methanbildung aus den vielen Methylen — verbrennt. Im geschlossenen Rohr und durch Mischen mit pulverigem Kupferoxyd wurde der Mißstand gehoben und durch Darstellung des Oxims und des Phenylhydrazons jeder Zweifel betreffs der Formel beseitigt. Auffallend ist die rein citronengelbe Farbe dieses Chinons; man hätte erwarten sollen, daß die zahlreichen Methyl e die Orangefarbe des Phenanthrenchinons eher nach Rot hin verändern würden. Hier ist vielleicht die Stellung der Methyl e maßgebend.

Von besonderem Interesse schien es uns, in seiner Wirkung gegen Oxalylchlorid ein Hexamethyl-diphenyl (3.4.5.3'.4'.5') zu prüfen, in dem alle 4 für den Eintritt der Doppelketogruppe ( $\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot$ ) verwendbaren Stellen frei und alle übrigen durch Methyl besetzt sind. Obwohl dieser Kohlenwasserstoff noch nicht bekannt ist, so mußte er sich doch aus dem von Nölting und Forel<sup>1)</sup> und von L. Limpach<sup>2)</sup> dargestellten 1.2.3-Trimethyl-5-amino-benzol nach bekannten Methoden gewinnen lassen. Der Weg zu diesem Ausgangs-Cumidin, der über das schwer zugängliche symmetrische Xylidin geht, und noch vielmehr derjenige, welcher zu dem gewünschten Hexamethyl-diphenyl führt, ist allerdings sehr lang, und namentlich das Verfahren der Kernmethylierung des *symm.* Xylidins erwies sich als sehr verlustreich. Diese letztere Reaktion hängt in sehr hohem Grade von der Anwendung der richtigen Temperatur ab, und es bilden sich stets Nebenprodukte,

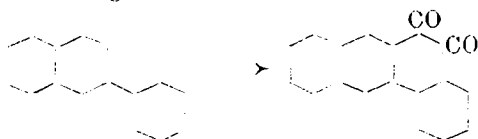
<sup>1)</sup> B. 18, 2681 [1885].

<sup>2)</sup> B. 21, 643 [1888].

welche eine umständliche Reinigung nötig machen, die auch Limpach vorschreibt. Dies erklärt sich dadurch, daß, wie wir fanden, wohl immer, aber namentlich bei zu hoher Temperatur, sich aus dem salzsauren symmetrischen Methyl-xylidin sowohl, wie aus dem gebildeten Cumidin in großem Umfange zahlreiche methylierte Acridine bilden. An sich ist dieser Vorgang, der mit der Stellung der Methyl- in den beiden genannten Anilin-Homologen zusammenhängt, gewiß sehr interessant; dieser Weg könnte sogar gelegentlich technisch nutzbar sein, wenn es sich einmal um die Gewinnung solcher Acridine handeln sollte.

Das 3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethyl-diphenyl haben wir aus diesen Gründen bisher nur in kleinerer Menge der Oxalylchlorid-Reaktion unterwerfen können. Wir haben dabei konstatiert, daß sich Chinone und Carbonsäuren, die ersteren als Hauptprodukt bilden, doch reichte zu einer gründlichen Reinigung und Untersuchung das Material nicht aus.

Hier sei schließlich noch eines negativ verlaufenen Versuches gedacht, welcher bezweckte, vom  $\beta$ -Phenyl-naphthalin ausgehend mittels Oxalylchlorids nach folgendem Schema:



zum Chrysochinon zu gelangen. Als Reaktionsprodukt wurden indeß nur zwei Säuren gewonnen, welche sich über die Calciumsalze trennen ließen; Chrysochinon, welches durch seine Schwefelsäurereaktion schon in kleinster Menge nachweisbar gewesen wäre, hatte sich nicht gebildet.

Die in der vorigen Mitteilung<sup>1)</sup> aufgefundene, etwas unvermutete Umwandlung der 4.4'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure in ihr Säuredichlorid beim Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid haben wir seitdem auch für die Iso- und Terephthalsäure konstatiert, welche beide beim Erhitzen mit Acetylchlorid ihre Säuredichloride neben anhydridartigen Produkten ergeben.

### Experimentelles.

Oxydation des 2.4.2'.4'-Dixylyls. Durch Permanganat oder durch verdünnte Salpetersäure konnte eine genügende Oxydation auch bei tagelangem Kochen nicht erzielt werden. Es wurde daher in der Weise mit Chromsäure oxydiert, daß 1 Tl. Dixylyl mit 6 Tln. Natriumpyrochromat, 12 Tln. Wasser und 10 Tln. konzentrierter Schwefel-

<sup>1)</sup> l. c. S. 1196.

säure 8 Stunden am kurzen Rückflußrohr gekocht wurde. Die nach 30-stündigem Stehen ausgeschiedene Substanz wurde mit sehr wenig kaltem Wasser gewaschen, auf Ton abgesaugt. Der auf dem Ton bleibende Rückstand wurde mit kochender überschüssiger Soda aufgenommen, das hierbei sich abscheidende Chromoxyd mit Wasser gut ausgekocht und dies Filtrat mit der Sodalösung vereinigt. Aus letzterer Lösung wurde das Gemisch von Säuren ausgefällt und diese zur Beendigung der Oxydation mit 1,5-prozentigem Kaliumpermanganat in soda-alkalischer Lösung 4—5 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach Zerstörung des überschüssigen Permanganats durch etwas Alkohol wurde auf ein kleines Volumen eingeeengt und die Säure in gewohnter Weise isoliert. Die Ausbeuten waren recht schlecht, sie betrugen nur etwa 10 % der theoretischen. Die exsiccator-trockne Säure zeigte bei 4-stündigem Trocknen auf 125° keine Gewichtsabnahme, was für die früher auf anderem Wege gewonnene Diphenyl-2,4,2',4'-tetracarbonsäure<sup>1)</sup> besonders charakteristisch war. Desgleichen zeigte sie entsprechend dem früheren Befunde beim Schmelzen mit Resorcin (ohne Chlorzink) fast keine Fluorescenzerscheinung. Beim Titrieren erwies sie sich als vierbasisch.

0.1929 g Sbst. erforderten 23.05 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{16}H_{10}O_8 : 4NaOH$ . Ber. NaOH 48.5. Gef. NaOH 47.8.

Der Methylester zeigte den richtigen Schmp. 180—181° und ergab:

0.1592 g Sbst. : 0.3600 g  $CO_2$ , 0.0668 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{18}O_8$ . Ber. C 62.17, H 4.66.

Gef. » 61.67, » 4.70.

Oxydation des 2,7-Dimethyl-phenanthrenchinons. Es konnte diesmal eine etwas größere Menge Chinon verwendet werden, das durch vorheriges Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser angreifbarer gemacht wurde. Auf je 1 g Chinon wurden 5 g Natriumbichromat und 30 g verdünnte Schwefelsäure (aus 12 Tln. Wasser und 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure) verwendet und 1½ Stunden in offener Schale auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Der ausgewaschene rote Rückstand löste sich auch bei diesem abgeänderten Verfahren nur etwa zur Hälfte in Soda, der Rest war noch unangegriffenes Chinon. Die in Soda gelöste Säure fiel durch Salzsäure in schön roten Flocken aus, und war wieder die früher erhaltene Phenanthrenchinon-2-carbonsäure, wie die Eigenschaften und die Analyse zeigten.

0.1501 g Sbst.: 0.3932 g  $CO_2$ , 0.0488 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_8O_4$ . Ber. C 71.43, H 3.17.

Gef. » 71.38, » 3.64.

<sup>1)</sup> B. 45, 1196 [1912].

Als aber der rote soda-unlösliche Rückstand von der Oxydation von neuem mit demselben Oxydationsgemisch etwas länger behandelt wurde, fiel der nun hier bleibende Rückstand sogleich durch seine viel hellere Farbe auf. Er löste sich nun nicht mehr mit roter, sondern mit schwach gelber Farbe in Soda und Säure, gab einen fast farblosen Niederschlag, der offenbar als die gesuchte Tetracarbonsäure anzusprechen war. Infolgedessen wurde Dimethyl-phenanthrenchinon jetzt mit dem obigen Oxydationsgemisch 3 Tage am aufsteigenden Kühler gekocht und täglich etwas Bichromat nebst wenig konzentrierter Schwefelsäure zugegeben. Die Substanz war nun, allerdings unter beträchtlichem Verlust, in die vorbeschriebene, jetzt farblose Säure übergegangen, welche bei  $310^{\circ}$  noch nicht schmolz. Da für die Diphenyl-2.4.2'.4'-tetracarbonsäure ihr Methylester sehr charakteristisch ist, wurde die Säure nach E. Fischers Methode methyliert. Der gut krystallisierende Ester schmolz bei  $181-182^{\circ}$  und ließ keinen Zweifel, daß bei geeigneter Oxydation aus 2.7-Diphenyl-phenanthrenchinon unsere frühere Diphenyl-2.4.2'.4'-tetracarbonsäure entsteht.

0.1467 g Sbst. 0.3353 g  $\text{CO}_2$ , 0.0638 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{CO}_2\text{CH}_3)_4$ . Ber. C 62.17, H 4.66.

Gef. » 62.33, » 4.87.

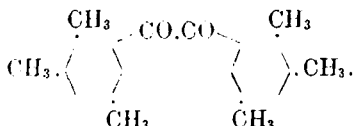
Ein Versuch, die vorstehende umständliche Oxydationsart durch Anwendung von Eisessig und Chromsäure zu ersetzen, ergab zwar eine recht glatte Oxydation, aber nur zur Phenanthrenchinon-monocarbonsäure.

Oxalylchlorid und 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-diphenyl. Die Mischungsverhältnisse waren die früher (B. 44, 208 [1911]) angegebenen. Es wurde in Röhren gemäß B. 45, 1191 [1912] gearbeitet und die Reaktion 10 Tage sich selbst überlassen. Die Aufarbeitung geschah wie früher. Beim Ausziehen mit warmer Sodalösung bleibt das gebildete Chinon als gelbes Pulver zurück, die Säuren gehen in Lösung. Durch Kochen der mit Salzsäure wieder ausgefällten Säuren mit Calciumcarbonat und Wasser geht die meist bei weitem die größte Hauptmenge der Säuren ausmachende, welche ein sehr leicht lösliches Kalksalz bildet, in Lösung. Diese Säure, sowie das Chinon ließen sich gut untersuchen, die zweite Säure mit unlöslichem Calciumsalz, war hierfür meist in zu geringer Menge vorhanden, z. B. hatten uns 6.5 g Kohlenwasserstoff 3.1 g Chinon, 5 g Säure des leicht löslichen, aber nur 0.4 g Säure des unlöslichen Calciumsalzes ergeben.

Noch bessere Ausbeuten wurden bei einem kleineren Versuch mit 2.5 g Hexamethyl-diphenyl konstatiert, das mit 8 ccm Schwefelkohlenstoff, 6 g Oxalylchlorid und 4 g Aluminiumchlorid 70 Tage gestanden hatte, nämlich 1.32 g Chinon, 1.4 g kalklösliche und 0.17 g kalkunlösliche Säure. Allerdings ergab ein größerer Versuch mit 36 g Kohlenwasserstoff, bei welchem 3 Stunden

lang mit mechanischem Rührer<sup>1)</sup> gerührt und die Reaktion weitere 3 Tage sich selbst überlassen wurde, ein weit ungünstigeres Resultat, nämlich nur 7.5 g Chinon und 8 g Säure des löslichen Calciumsalzes und ist insofern als mißglückt anzusehen; dagegen ergab er etwa 25 g indifferente Substanzen und Säuren mit schwer löslichen Calciumsalzen, überwiegend die letzteren. Diese bestanden hier aber noch aus mehreren Säuren, die trotz vieler darauf verwendeter Mühe nicht getrennt oder sicher ermittelt werden konnten.

(1.2.4.5.7.8)-Hexamethyl-phenanthren-9.10-chinon,



Das oben entstandene gelbe Chinon ist seiner großen Krystallisationsfähigkeit wegen leicht zu reinigen. In Alkohol, Äther und Benzol ist es leicht löslich. Aus Eisessig, in dem es sich nur beim Sieden leicht löst, krystallisiert es beim Erkalten in rein citronengelben, wohl ausgebildeten, flächenreichen Prismen. Es schmilzt bei 223—224°.

Obwohl diese Substanz alle Kennzeichen der Reinheit und Einheitlichkeit, auch bei der fraktionierten Krystallisation, darbot und aufs sorgfältigste getrocknet wurde, gab sie doch bei den Kohlenstoff-Bestimmungen, auch aus derselben Substanzmenge, durchaus schwankende Zahlen, die sich in sechs Analysen zwischen 78.3—81.1 % für den Kohlenstoff und 5.7—6.5 % für den Wasserstoff bewegten. Da alle diese Analysen im offenen Rohr und Sauerstoff ausgeführt worden waren, wurden diese und die folgenden Analysen unter Mischung der Substanz mit pulverigem Kupferoxyd ausgeführt. Von nun ab wurden richtige Zahlen erhalten. Wahrscheinlich liegt die Ursache des ersten Mißerfolges an im Anfang der Verbrennung sich entwickelndem Methan, welches bekanntlich relativ sehr schwer verbrennt.

1. 0.1678 g Sbst.: 0.5061 g CO<sub>2</sub>, 0.1060 g H<sub>2</sub>O. — II. (neue Darstellung) 0.1767 g Sbst.: 0.5319 g CO<sub>2</sub>, 0.1111 g H<sub>2</sub>O. — 0.3292 g Sbst. in 5.911 g Phenol (nach Eykman) gaben 1.405° Schmelzpunktserniedrigung.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.19, H 6.84, Mol 292.  
Gef. » 82.26, 82.10, » 7.02, 7.05, » 285.

Das 1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-phenanthrenchinon-monoxim, C<sub>14</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(O)(NOH), durch einstündiges Kochen des Chinons in alkoholischer Lösung mit 3 Mol. salzsauren Hydroxylamins und der äquivalenten Menge Soda dargestellt, wird durch Ausspritzen mit Wasser aus der alkoholischen Lösung in eigelben Flocken erhalten, die in den nicht wäßrigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt lag bei 178°. In Soda löst sich die Verbindung nicht.

<sup>1)</sup> B. 44, 208 [1911].

0.1739 g Sbst.: 0.4959 g CO<sub>2</sub>, 0.1081 g H<sub>2</sub>O. — 0.1900 g Sbst.: 8.60 ccm N (24°, 763 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 78.18, H 6.84, N 4.56.

Gef. » 78.18, » 6.84, » 5.16.

Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure, bis die anfangs orange Lösung sich zu entfärben beginnt, oder bei 3 stündigem Erhitzen mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid im Rohr auf 130° erleidet das Oxim die Beckmannsche Umlagerung. Bei der Fällung mit Wasser erhält man eine kreideweiße, flockige Fällung einer Säure, welche durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser über ihr leicht lösliches Calciumsalz gereinigt wird. Die säureartige Verbindung ist stark stickstoffhaltig und, wie die Analyse zeigt, mit dem Oxim gleich zusammengesetzt:

0.1334 g Sbst.: 0.3771 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O. — 0.1556 g Sbst.: 4.37 ccm N (20°, 762 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 78.18, H 6.84, N 4.56.

Gef. » 77.10, » 7.37, » 4.37.

Da wir sie danach für das Hexamethyl-diphensäure-imid zu halten Grund hatten, wogegen auch ihre Säurenatur nicht gerade sprach, da Wegerhoff<sup>1)</sup> bei dem Umlagerungsprodukt des Phenanthrenchinonoxims Ähnliches beobachtete, so versuchten wir, sie durch Alkali zu verseifen; doch blieb die Substanz hierbei unverändert. Möglicherweise ist sie daher das tautomere Mononitril der Hexamethyl-diphensäure. Da aber auch noch andere Konstitutionsmöglichkeiten vorliegen (s. die Abhandlung von Wegerhoff<sup>1)</sup>), zu deren Entscheidung das Material in keiner Weise ausreichte, so wurden die Versuche an dieser Stelle abgebrochen.

1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-phenanthrenchinon-monophenylhydrazon, C<sub>14</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CO)(C:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Bei der Darstellung muß man längeres Kochen sowie einen größeren Überschuß von Phenylhydrazin vermeiden, da man sonst uneinheitliche und kompliziertere Produkte erhält. Am besten läßt man 1 Mol. Chinon und 1.2 Mol. Phenylhydrazin in Eisessig oder Alkohol gelöst, über Nacht stehen oder erwärmt nach einstündigem Stehen, nach welchem sich die eingetretene Reaktion schon durch tiefere Rotfärbung bemerkbar macht, 1/2 Stunde auf dem schwach siedenden Wasserbad. Bei der nachfolgenden Fällung mit Wasser erhält man ein schon tieforangerotes Produkt, das sich aus Alkohol oder Eisessig leicht umkrystallisieren läßt. Das Hauptprodukt krystallisiert in schönen, fast roten Nadeln, welche bei 187° schmelzen, zuerst aus; aus den Mutterlaugen werden beim langsamen Verdunsten schöne gelbe Nadeln erhalten, die bei 143° nicht ganz scharf schmelzen. Beide Verbindungen haben dieselbe Zusammensetzung und mögen als α- (die rote) und β- (die gelbe) Modifikation unterschieden werden.

<sup>1)</sup> A. 252, 17 [1889].

$\alpha$ -Modifikation. 0.1431 g Sbst.: 0.4297 g CO<sub>2</sub>, 0.0925 g H<sub>2</sub>O. — 0.1258 g Sbst.: 0.3769 g CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O. — 0.1377 g Sbst.: 9 l ccm N (21°, 755 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 81.67, H 6.80, N 7.29.

Gef. » 81.90, 81.71, » 7.25, 7.41, » 7.51.

$\beta$ -Modifikation. 0.1437 g Sbst.: 0.4309 g CO<sub>2</sub>, 0.0917 g H<sub>2</sub>O. — 0.1411 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 760 mm).

Gef. C 81.78, H 7.15, N 7.81.

Da beide Verbindungen in Alkali unlöslich sind, ist die Verschiedenheit durch Tautomerie nicht gut erklärbar; wahrscheinlich handelt es sich um Stereoisomerie, wobei die  $\alpha$ -Modifikation die *anti*-, die  $\beta$ -Modifikation die *syn*-Form darstellen würde.

#### 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-diphenyl-dicarbonsäure,

C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. Diese Säure erhält man aus der Reaktion des 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-diphenyls auf Oxalylchlorid als beim Kochen des entstandenen Säuregemisches mit Calciumcarbonat und Wasser in Lösung gehende Säure. Dadurch wird sie gleich sehr rein erhalten. Aus wenig stark wäßrigem Alkohol läßt sie sich mikrokristallinisch gewinnen. Sie ist in Alkohol und Eisessig ungemein löslich, auch Äther löst sie leicht. Nach dem Trocknen bei 110° schmolz sie bei 284—285°. Am Licht färbt sie sich oberflächlich canariengelb.

0.1651 g Sbst.: 0.4397 g CO<sub>2</sub>, 0.0987 g H<sub>2</sub>O. — 0.1728 g Sbst.: 0.4647 g CO<sub>2</sub>, 0.1028 g H<sub>2</sub>O. — 0.1698 g Sbst. erforderten 9.95 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.NaOH.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.63, H 6.75, NaOH 23.44.

Gef. » 72.63, 73.34, » 6.70, 6.64, » 24.54.

Die beim Calciumcarbonat zurückbleibende Säure ist es uns trotz vieler Mühe nicht geglückt, rein darzustellen. Nach unseren Analysen der Säure und ihres Calciumsalzes sowie den Titrierungen der Säure halten wir es für am wahrscheinlichsten, daß hier noch ein sehr schwer trennbares Gemisch gleicher Moleküle zweier Säuren, einer Di- und einer Monocarbonsäure, vorliegt, welche beide unlösliche Calciumsalze bilden.

Diphenyl-2.4.5.2'.4'.5'.2'.2'-octocarbonsäure, C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>8</sub>. Die Hexamethyl-diphenyl-dicarbonsäure des löslichen Calciumsalzes wurde behufs Oxydation in Soda gelöst und mit etwas mehr als der für 6 Methylgruppen berechneten Menge 2-proz. Permanganatlösung im Wasserbade erwärmt. Die Oxydation verlief anfangs schneller, später nur sehr langsam, so daß auch nach 8-stündigem Erhitzen noch nicht alles Permanganat verbraucht war. Der Rest des letzteren wurde durch einige Tropfen Alkohol zerstört, dieser verjagt, vom Braustein filtriert, das Filtrat mit reiner Schwefelsäure eben angesäuert und bis zum Salzbrei eingeeengt. Nachträglich wurde noch genügend

Schwefelsäure zugegeben, um alle organische Säure in Freiheit zu setzen. Der Brei wurde nun im Soxhlet mit Äther extrahiert, der die Säure recht schwer aufnimmt. Es wurde auch nur eine mangelhafte Ausbeute, etwa  $\frac{1}{3}$  der zu erwartenden erzielt. Die beim Wegkochen des Äthers zurückbleibende Säure erschien als eine schaumige, feste Masse, der Gerbsäure nicht unähnlich. Sie war äußerst hygroskopisch und löste sich spielend in Wasser mit ungemein stark saurer Reaktion. Mit Resorcin (ohne  $\text{ZnCl}_2$ ) zusammengeschmolzen, ergab sie ungemein starke Fluoresceinreaktion. Das Calciumsalz der Octocarbonsäure ist in Wasser leicht löslich. Die Säure erwies sich als vollkommen salzsäurefrei. Silbernitrat fällte im ersten Augenblick nichts, nach etwa einer Minute fiel das Silbersalz der Säure in farblosen Flocken aus, die in verdünnter Salpetersäure sich sofort wieder lösten. Da das Silbersalz in Wasser etwas löslich ist, muß man es aus möglichst konzentrierter, mit Ammoniak abgestumpfter Lösung der Säure fällen. Es ist in Wasser, Alkohol und Äther genügend unlöslich, um es mit diesen drei Mitteln hinter einander auszuwaschen. So erhält man es sofort trocken, was nötig ist, da das Silbersalz im feuchten Zustand nicht genügend lichtfest ist.

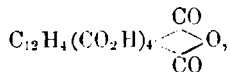
Für die Analyse wurde es bei  $55^\circ$  getrocknet; es ist aber so hygroskopisch, daß es vor dem Wägen noch einige Zeit im Vakuumexsiccator über Phosphorsäureanhydrid stehen muß, um etwas im Trockenschrank wieder angezogene Luftfeuchtigkeit zu entfernen.

0.1987 g Sbst.: 0.1253 g  $\text{CO}_2$ , 0.0155 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1457 g Sbst.: 0.1217 g Ag.

$\text{C}_{20}\text{H}_4\text{Ag}_8\text{O}_{15}$ . Ber. C 17.64, H 0.15, Ag 63.41.

Gef. » 17.20, » 0.87, » 62.88.

Die Analyse der äußerst hygroskopischen Säure war nur unter der Bedingung von Wert, wenn die Säure als wasserfrei festgestellt war. Beim Trocknen nahm sie tagelang und bei jeder Temperaturerhöhung um  $10^\circ$  von neuem beträchtlich an Gewicht ab, bei  $110^\circ$  wurde sie allmählich gewichtskonstant. Leider wurde die Gewichtsabnahme durch ein Versehen nicht ganz bis zu Ende, aber doch nicht lange vor erfolgreicher Konstanz beobachtet, sie betrug 18.1 %. Die Titrierung zeigte, daß neben Wasser auch Kohlensäure abgespalten wird. Die übrig gebliebene Substanz dürfte nach den folgenden Bestimmungen Diphenyl-hexacarbonsäure-monoanhydrid,



gewesen sein.

0.2069 g Sbst.: 0.4170 g  $\text{CO}_2$ , 0.0371 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1868 g Sbst.: 28.73 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n. NaOH}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_{11}$ . Ber. C 54.00, H 2.00, NaOH (f. 6 NaOH) 60.00.

Gef. » 54.97, » 2.01, » 61.5.

Das Silbersalz, das aus der in Wasser gelösten Säure wie oben gefällt wurde, gab:

0.1011 g Sbst.: 0.0785 g AgCl. — 0.1676 g Sbst.: 0.1193 g CO<sub>2</sub>, 0.0182 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>4</sub>Ag<sub>6</sub>O<sub>12</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. C 19.53, H 0.72, Ag 58.55.

Gef. » 19.41, » 1.22, » 57.99.

Das für unsere weiteren Versuche mit Oxalylchlorid uns erwünschte, noch unbekannte 3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethyl-diphenyl haben wir vom 3.4.5-Trimethyl-1-aminobenzol aus dargestellt. Bis zu dieser Base ist der Weg durch die Arbeiten von Nölting und Forel<sup>1)</sup> und Leonh. Limpach<sup>2)</sup> zwar bekannt, aber da er von dem nicht käuflichen *symm.* Xylidin ausgeht und viele Reinigungsstufen erfordert, nicht allein sehr lang, sondern wie das Folgende lehrt, noch nicht genügend durchgearbeitet. Wird die allgemeine Kernmethylierungsmethode aromatischer Basen von Hofmann und Martius<sup>3)</sup> bei ihrer Anwendung auf das *symm.* Xylidin nicht geeignet modifiziert, so tritt die Bildung des 3.4.5-Cumidins-(1) gegenüber den Nebenprodukten vollständig zurück.

Hr. Dr. Leonh. Limpach hatte die Güte, uns auf unsere Bitte einige nähere Angaben zu seiner Arbeit zu machen, die uns gute Dienste geleistet haben, und für die wir ihm an dieser Stelle besten Dank sagen. Nach Limpach muß die Methylierung — 1 Mol. reines, trocknes salzsaures *symm.* Xylidin mit 1 Mol. absolutem Methylalkohol — unter 300°, am besten zwischen 250—260° bei einem Druck von 30—33 Atm. ausgeführt werden. Von den hierauf durch Alkali freigmachten Basen ist der bei wiederholter Fraktionierung zwischen 235—245° siedende Anteil zu verwenden. Nach der Diazotierung führt ihn Limpach mit Naphtholdisulfosäure R in Azofarbstoff über, zerlegt diesen durch Reduktion und reinigt die so erhaltene Base nochmals über die gut krystallisierende, bei 98.5° schmelzende Formylverbindung. — Auch so ließ unsere Ausbeute an reinem 3.4.5-Trimethyl-1-amino-benzol — z. T. schon wegen des langen Weges — viel zu wünschen übrig, namentlich aber deshalb, weil wir stets noch sehr viele, weit über 250° siedende Nebensubstanzen erhielten, von denen hier zunächst die Rede sein soll.

Die Menge dieser Nebensubstanzen wächst mit der bei der Kernmethylierung angewandten Temperatur und Reaktionsdauer und bildet bei 300—320° und 5-stündiger Dauer schon bei weitem das Hauptprodukt. Bei der fraktionierten Destillation steigt dann, nach dem Entfernen der Cumidinbasen, der Siedepunkt ununterbrochen von 260° bis über die Grenze des Quecksilberthermo-

<sup>1)</sup> B. 18, 2681 [1885].      <sup>2)</sup> B. 21, 643 [1888].

<sup>3)</sup> B. 4, 742 [1871] und A. W. Hofmann, B. 5, 704 [1872].

mers, der Kolbeninhalt wird gelb und zähflüssig, und dicke schwere Dämpfe gehen unter teilweiser Zersetzung als gelbbraune zähe Masse über.

Das gegen 300° Übergehende pflegt im Kühlerrohr zu erstarren. Man tut gut, dann nur noch solange zu destillieren, als noch nicht tiefer gefärbte zähe Substanz übergeht, welche die Krystalle wieder auflöst. Hierauf wechselt man die Vorlage und destilliert bis zur beginnenden Verkohlung.

Das erstere butterweich erstarrte Destillat saugt sich in einigen Tagen auf Porzellan trocken, das letztere Destillat bleibt monatelang zähflüssig; man reibt es, namentlich sobald sich Krystalle zeigen, von Zeit zu Zeit mit etwas Äther oder Benzol an, um es durchlässiger zu machen; allmählich bekommt man auch hier Krystallisationen, die man auf Ton unter vorsichtiger Betupfung mit Äther abtropft. Die in den Ton eingesaugten Mengen kann man durch Äther immer leicht wieder ausziehen und erneuter gleicher Behandlung unterwerfen.

Die so erhaltenen krystallinen Massen lassen sich aus stark wäßrigem Alkohol leicht umkrystallisieren; man erhält sie dann in hübschen weißgelblichen Nadeln.

Die Verbindungen sind schwache Basen, und zwar ausgesprochene Acridinbasen. Sie sind in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich; die Lösungen fluorescieren bläulich. Durch Mineralsäuren werden sie mit gelber Farbe gelöst; konzentriertere Säure, z. B. Salzsäure, fällt sie aber wieder als salzsaure Salze; bei weitgehender Verdünnung hydrolysieren die Salze unter Ausscheidung von Base. Diese Acridine sind keineswegs einheitlich, sondern in größerer Zahl vorhanden, wie die fraktionierte Krystallisation aus Alkohol zeigte. Bei ungenügend zur Verfügung stehendem Material, wie in unserem Falle, sind sie kaum zu trennen. Aus dem oben erwähnten, erst erstarrenden Destillat gelang es uns, zwei Krystallfraktionen annähernd rein zu isolieren, von denen die eine bei 223°, die andere bei 172—175° schmolz.

Die bei 223° schmelzende ergab:

0.1605 g Sbst.: 0.5048 g CO<sub>2</sub>, 0.1071 g H<sub>2</sub>O. — 0.1596 g Sbst.: 8.75 ccm N (20°, 764 mm).

Gef. C 85.78, H 7.48, N 6.34.

Die bei 172—175° schmelzende ergab:

0.1443 g Sbst.: 0.4573 g CO<sub>2</sub>, 0.1011 g H<sub>2</sub>O. — 0.1096 g Sbst.: 5.5 ccm N (21°, 761 mm).

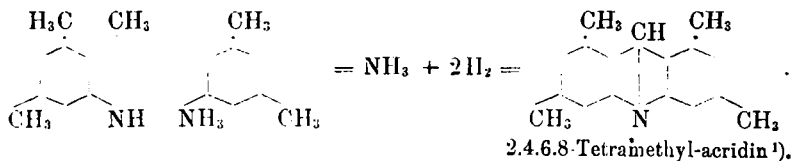
Gef. C 86.23, H 7.78, N 5.73.

Tetramethyl-acridin, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N, erfordert

C 86.81, H 7.23, N 5.96,

wozu die letzte Analyse also recht wohl stimmt. Ganz ähnliche Zahlen, C 86.02, H 7.93, N 5.93, gab noch eine bei 142—150° schmelzende Base, die aber wohl noch ein Gemisch darstellte. Die Bildung eines Tetramethyl-acridins bei der Methylierung von *symm.* Xylidin ist sehr

leicht verständlich, wenn man annimmt, daß aus den salzsauren Salzen von 1 Mol. Xylidin und 1 Mol. als Zwischenphase gebildeten Monomethyl-xylidins 1 Mol. Salmiak und 2 Mol. Wasserstoff austreten:



Dieser Wasserstoff-Austritt erklärt jetzt auch das bereits von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> nachgewiesene Auftreten nicht unbeträchtlicher Mengen flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe bei der Kernmethylierung. Das Auftreten von Acridinen bei dieser Reaktion ist aber auffallenderweise bisher der Beobachtung ganz entgangen. Möglicherweise liegt dies daran, daß das *symm.* Xylidin zur Acridinbildung besonders geeignet ist. Eine solche erfordert ja zunächst immer, daß in der Ausgangsbasis in *ortho*-Stellung zur Amidogruppe mindestens 1 Kernwasserstoff nicht substituiert ist. Dann mag aber auch die sonstige Stellung der Methylene im Fall des *symm.* Xylidins die Acridinbildung besonders begünstigen. Zur Ausfüllung dieser Lücken in unserer Kenntnis der Kernmethylierung haben wir Versuche mit den nächst höheren Homologen des Anilins in der Richtung der Acridin- und Hydroacridin-Bildung eben begonnen, die auch namentlich beim *m*-Toluidin und einem der Xylidine bereits erfolgreich waren, worüber wir demnächst näher berichten werden.

Kernmethylierte Tetra- und auch ein Hexamethylacridin sind übrigens bereits bekannt und von Senier und Compton<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Methylenechlorid auf Xylidine oder Xylidine und Xylenole dargestellt worden. Sie besitzen auch ähnliche Schmelzpunkte wie die obigen, haben aber eine andere Stellung der Methylene als die oben abgeleitete.

In obigen Versuchen wird aber nicht allein das Xylidin, sondern auch das aus ihm entstehende 3.4.5-Trimethyl-1-amino-benzol aus denselben Gründen bei der Kernmethylierung Acridinhomologe bilden können, desgleichen auch das Xylidin mit den verschiedenen möglichen, aus ihm entstehenden Cumidinen, so daß auch Penta- und Hexamethyl-acridine entstehen können. Dies erklärt das beim Arbeiten in kleinerem Maßstabe fast unentwirrbare Gemisch der verschiedenen Acridine. Dies zeigt sich auch in einem weiteren von uns aus den

<sup>1)</sup> Numerierung nach M. M. Richter.

<sup>2)</sup> B. 5, 715 [1872].

<sup>3)</sup> Soc. 91, 1927 [1908]; 95, 1632 [1909].

höchstsiedenden Fraktionen isolierten Anteil, welchen wir für ein Hexamethyl-acridin ansprechen. Die Base schmolz zwischen 220—225°. Sie gab ein in überschüssiger Salzsäure sofort ausfallendes gelbes Salz und ein unlösliches gelbes Platinsalz. Die Base gab noch sehr ähnliche Zahlen wie früher:

0.1558 g Sbst.: 0.4950 g CO<sub>2</sub>, 0.4954 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 86.7, H 8.0, N 5.3.

Gef. » 86.65, » 8.30, » —

wie aber die Berechnung zeigt, weicht die Zusammensetzung der Homologen unter sich sehr wenig, am meisten noch im Wasserstoff ab. Namentlich stützen wir unsere Ansicht auf den Platingehalt des bei 105—110° getrockneten Platindoppelsalzes:

0.1610 g Sbst.: 0.2766 g CO<sub>2</sub>, 0.0717 g H<sub>2</sub>O. — 0.1415 g Sbst.: 0.0293 g Pt.

(C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N, HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. C 47.8, H 4.4, Pt 20.8.

Gef. » 46.85, » 4.99, » 20.71,

während sich für Tetramethyl-acridin 22.2 % Pt berechnen würden.

3.4.5-Trimethyl-1-jod-benzol, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J, bildet sich aus dem entsprechenden Aminobenzol in gewohnter Weise durch Diazotierung und Ersatz der Diazogruppe durch Jod. Nach Übertreiben mit Wasserdämpfen erstarrt es alsbald zu Krystallen, die bei 35° schmelzen.

0.1047 g Sbst.: 0.1005 g AgJ.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>J. Ber. J 51.60. Gef. J 51.86.

3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethyl-diphenyl, C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, entsteht aus dem vorstehenden Jodid nach Ullmanns allgemein sehr brauchbarer Methode durch Schmelzen mit Naturkupfer bei anfangs 230°, dann 1/2 Stunde auf 250° steigend. Den aus der Schmelze mit Äther ausgezogenen Kohlenwasserstoff krystallisiert man aus wäßrigem Alkohol um. Schmp. 132—133°. Ausbeute 40 % vom Theoretischen.

0.1010 g Sbst.: 0.3346 CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 90.76, H 9.24.

Gef. » 90.36, » 9.18.

Nach 6-wöchigem Stehen des vorbeschriebenen Hexamethyl-diphenyls mit der Mischung von Oxalylechlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und der üblichen Aufarbeitung konnte konstatiert werden, daß das Produkt zum geringeren Teil aus mit Soda ausziehbaren Carbonsäuren, zum größeren aus einer indifferenten ockergelb gefärbten Substanz bestand, welche zweifellos das gebildete Chinon darstellt. Wir verfügten aber bisher nicht über genügendes Ausgangsmaterial, um eine genügende Reinigung beider Produkte vor-

nehmen zu können, die wir auf später verschieben müssen. Eine vorläufige Analyse des noch nicht ganz reinen Chinons ergab aber annähernde Werte.

In der vorigen Abhandlung<sup>1)</sup> war darauf aufmerksam gemacht worden, daß Chlor-acetyl bisweilen befähigt ist, aromatische Carbonsäuren in ihre Chloride<sup>2)</sup> überzuführen und dadurch auch nicht *ortho*-ständige Carboxyle zu einer offenbar äußeren Anhydridbildung zu veranlassen. Um das Entstehen der Säurechloride an möglichst einfachem Material zu prüfen, wurde der Versuch an der Iso- und Terephthalsäure unternommen.

Zur Gewinnung der Chloride wurden je 3 g Säure mit 100 ccm Acetylchlorid 8 Stunden auf 130° erhitzt. Der Rohrinhalt ist leicht gebräunt, der größere Teil der Substanz befindet sich in Lösung. Vom Ungelösten, unveränderter Säure und Anhydriden<sup>3)</sup>, wird abdekantiert oder filtriert, und aus dem Filtrat das Acetylchlorid abdestilliert, dessen letzte Reste im Vakuumexsiccator über Kalipulver weggeschafft werden. Im Fall der Terephthalsäure hinterbleiben Kristalle, in dem der Isophthalsäure ein krystallinisch erstarrendes Öl. Beide werden mit niedrig siedendem Ligroin aufgenommen, wobei größere oder kleinere Mengen von Anhydriden zurückbleiben. Die Ligroinlösungen im Vakuum über Paraffin verdampft, hinterlassen die Chloride krystallisiert.

Isophthalsäure-dichlorid,  $C_6H_4(CO.Cl)_2$ , durchsichtige, bei 43–44° schmelzende Prismen.

0.1987 g Subst. gaben (beim Glühen mit chlorfreiem Marmorpulver): 0.2799 g AgCl. — 0.1799 g Subst. (1–2 Stdn. mit chlorfreier Natronlauge im Wasserbad erwärmt usw.): 0.2523 g AgCl.

$C_8H_4O_2Cl_2$ . Ber. Cl 34.94. Gef. Cl 34.83, 34.68.

Terephthalsäure-dichlorid,  $C_6H_4(COCl)_2$ . Schöne benzoessäure-ähnliche Nadeln oder Blättchen. Schmp. 83–84°. Hiernach ist die ältere Schmelzpunktsangabe von Schreder<sup>4)</sup> zu verbessern:

<sup>1)</sup> l. c. S. 1198.

<sup>2)</sup> Für die Lävulinsäure ist eine derartige Bildung ihres Säurechlorids durch Chloracetyl bereits von Bredt (A. 256, 334 [1889]) beobachtet, aber von ihm nicht verallgemeinert worden, offenbar weil er diese Reaktion für eine an die besondere Konstitution der Lävulinsäure gebundene hielt.

<sup>3)</sup> Anhydride der Iso- und Terephthalsäure sind bereits von Bucher und Slade (Am. Soc. 31, 1319 [1910]) dargestellt, aber nicht sehr eingehend beschrieben worden.

<sup>4)</sup> B. 7, 707 [1874].

0.1717 g Sbst.: 0.2971 g  $\text{CO}_2$ , 0.0310 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1676 g Sbst.: 0.2343 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Ber. C 47.31, H 1.97, Cl 34.94.

Gef. » 46.59, » 1.99, » 34.57.

Bei der Terephthalsäure konnte, weil sie in Benzol ja ungemein wenig löslich ist, noch ein Produkt näher untersucht werden, das sich in kleinerer Menge sowohl in dem in Chloracetyl unlöslichen, wie in dem nach dem Verdampfen des Chloracetyls in Ligroin unlöslichen Teil findet. Sie ist in Benzol ziemlich leicht löslich und daraus in Nadelchen krystallisierbar, die über  $300^\circ$  schmelzen. Die Analysen zeigten, daß

Terephthalchloridsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ,  
vorliegt:

0.1387 g Sbst.: 0.2644 g  $\text{CO}_2$ , 0.0365 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1229 g Sbst.: 0.0844 g AgCl. — 0.1521 g Sbst. (mit chlorfreiem Alkali zersetzt) gaben: 16.66 % Cl und 0.1304 g Terephthalsäure.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{ClO}_3$ . Ber. C 52.01, H 2.72, Cl 19.24, Terephthalsäure 90.00.

Gef. » 51.99, » 2.95, » 17.01, 16.66, » 85.70.

Die etwas zu niedrig gefundene Chlorzahl deutet auf eine, wohl durch etwas Luftfeuchtigkeit eingetretene, geringe Zersetzung.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

### 31. D. Butescu: Über die Oxydation der substituierten Aceanthrenchinone.

(Eingegangen am 7. Januar 1913.)

In diesen Berichten<sup>1)</sup> habe ich eine Anzahl substituierter Aceanthrenchinone beschrieben, welche aus substituierten Anthracenen nach der Oxalyl-Methode entstehen. Ich habe jetzt festgestellt, daß sie sich auch bei der Oxydation alle genau wie das Aceanthrenchinon<sup>2)</sup> selbst verhalten und dabei in die zugehörige substituierte Anthrachinon-carbonsäure übergehen.

Für die Oxydation löst man das substituierte Aceanthrenchinon in seiner 50—60-fachen Gewichtsmenge siedenden Eisessigs und läßt im Laufe von 1—2 Stunden das doppelte Gewicht der Substanz an Chromsäure, die mit wenigen Tropfen Wasser gelöst und dann mit ebensoviel ccm Eisessig verdünnt ist, zu der am aufsteigenden Kühler siedenden Flüssigkeit zufließen. Man verdünnt mit dem 8-fachen

<sup>1)</sup> B. 45, 1213 [1912].    <sup>2)</sup> B. 44, 208 [1911].