

**224. C. Liebermann und G. Glock: Ueber Anthrachinon-carbonsäurederivate. <sup>1)</sup>**

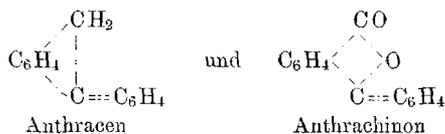
(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. März von Hrn. Liebermann.)

Die grosse Beständigkeit des Chlorids der Anthracencarbonsäure gegen Wasser, welche der Eine von uns beiläufig schon früher bemerkt, und welche Börnstein vor kurzem besonders hervorgehoben hat <sup>2)</sup> liess es uns wünschenswerth erscheinen, das Chlorid der Anthrachinoncarbonsäure kennen zu lernen, um zu erfahren, ob durch die Doppelketongruppe diese Eigenthümlichkeit wieder aufgehoben würde, oder ob hier eine tiefer gehende Besonderheit der zum Anthracen gehörenden Carbonsäure vorläge.

Die Anthrachinoncarbonsäure wird nach unseren Erfahrungen am besten aus einmal aus Alkohol umkrystallisirtem Methylantrachinon bereitet, dessen lockere Krystallnadeln den regelmässigen Verlauf der Oxydation begünstigen.

Zu 1 Theil Methylantrachinon in soviel Eisessig, dass in Wasserbadhitze Alles in Lösung bleibt, werden allmählich 1½ Ge-

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit möchte ich nicht versäumen darauf aufmerksam zu machen, dass die neuen Formeln, welche Hr. E. v. Meyer im Journ. pr. Chem. 29, 139 für Anthracen und Anthrachinon aufgestellt hat:



nicht allein deshalb bedenklich erscheinen, weil sie allen Erfahrungen entgegen, ein Kohlenstoffatom zweimal mit demselben Benzolkern gebunden annehmen. Vielmehr stehen sie, ohne irgend eine Thatsache besser als die bisher üblichen Formeln zu erklären, und trotz der gegentheiligen Behauptungen des Hrn. E. v. Meyer auch mit einer grossen Zahl von Beobachtungen in Widerspruch, u. A. mit folgenden:

1) dem Beweis von v. Pechmann (diese Berichte XII, 2126), dass beide Benzolkerne des Anthrachinons Phtalsäureresten anhängen;

2) der Bildung von Anthracen aus Acetylentetrbromid, Benzol und Aluminiumchlorid von Anschütz und Eltzbacher (diese Berichte XVI, 623);

3) der Bildung von Dimethylantracen aus Aethylidenchlorid, Benzol und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  von Angelbis und Anschütz (diese Berichte XVII, 165);

4) der Bildung von Anthracenhydrür und Anthracen aus *o*-Brombenzylbromür von Jackson und White (diese Berichte XII, 1965), obwohl ich die letztere Reaction ihres anscheinend unglatteren Verlaufs halber hier weniger betonen will.

Liebermann.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2609.

wichtstheile Chromsäure, die man vorher mit Wasser zerfliessen lässt und dann mit etwas Eisessig verdünnt, zugegeben, hierauf wird circa 3 Stunden im siedenden Wasserbade erwärmt. Die mit Wasser gefällte Masse kocht man zweckmässig mit verdünnter Schwefelsäure aus, um hartnäckig zurückgehaltenes Chromoxyd zu entfernen und trennt dann durch Ammoniak die Säure von dem in beträchtlichen Mengen gebildeten Anthrachinon. In dieser Weise wurden 40 pCt. der theoretischen Ausbeute an Säure erhalten.

Anthrachinoncarbonsäurechlorid,  $C_{14}H_7O_2 \cdot COCl$ .

Wird die Säure mit etwas mehr als ihrem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid erwärmt, so tritt unter Verflüssigung Reaktion ein. Nachdem man das meiste Phosphoroxychlorid fortgekocht hat, bildet der erkaltete Kolbeninhalt eine hellgelbe, strahlig krystallinische Masse, welche man nach dem Erkalten fein pulvert und zur Zerstörung der überschüssigen Chloride des Phosphors mit Wasser angerieben einige Stunden stehen lässt und dann auf Porzellan absaugt.

Aus Benzol krystallisirt die Verbindung in schönen, schwach gelblichen Nadeln, welche bei  $147^{\circ}$  schmelzen. In Ligroin sind sie schwerer löslich. Die Lösungen fluoresciren nicht. Das Chlorid hat einen zwar schwachen, aber unangenehmen und haftenden Geruch.

	Gefunden	Berechnet
C	67.29	66.54 pCt.
H	2.77	2.58 »
Cl	13.27	13.12 »

Das Chlorid ist gegen Wasser sehr beständig. Nachdem es im fein gepulverten Zustand während 120 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit dem 100fachen Gewicht Wasser zusammengestanden hatte, waren erst 7.5 pCt. in Säure umgewandelt. Unter denselben äusseren Reaktionsbedingungen war Benzoylchlorid in 6 Stunden vollständig (Gefunden 99 pCt.) in Benzoësäure übergegangen. Die so auffällige Eigenschaft des Chlorids, wodurch es sowohl wie sein Amid an die entsprechenden Derivate der Sulfonsäuren erinnert, entspricht nicht einer regelmässigen Zunahme in der Benzol- durch die Naphtalin- zur Anthracenreihe, da auch das Chlorid der  $\alpha$ -Naphtoësäure nach A. W. Hofmann<sup>1)</sup> und das der  $\beta$ -Naphtoësäure nach Vieth<sup>2)</sup> durch Wasser sehr leicht zersetzlich sind.

Das Chlorid wird auch nicht durch Kochen seiner Benzollösung mit Quecksilbercyanid, Silbercyanid oder Natrium verändert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte I, 41.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180, 318.

Anthrachinoncarbonsäureäthylester,  $C_{14}H_7O_2 \cdot CO_2C_2H_5$ .

Mit kaltem Alkohol zersetzt sich das Chlorid langsam, doch fanden wir es nach 18 stündigem Zusammenstehen vollständig in den Ester umgewandelt. Beim Kochen ist dies nach einiger Zeit der Fall. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirt der in Alkohol leicht lösliche Ester in hübschen bei  $147^0$  schmelzenden Nadeln. Die Lösung fluorescirt nicht.

	Gefunden	Berechnet
C	73.34	72.86 pCt.
H	4.64	4.29 »

Anthrachinoncarbonsäureamid,  $C_{14}H_7O_2 \cdot CONH_2$ .

Die Verbindung bildet sich, wenn man Ammoniakgas durch eine Lösung des Chlorids in Benzol leitet. Es scheidet sich ein gelblich weisser schleimiger Niederschlag ab, der nach Entfernung des Benzols mit Wasser gewaschen, und da er in Benzol und Alkohol schwer löslich ist, am besten aus einer Mischung von Benzol und Eisessig umkrystallisirt wird; die so erhaltenen Nadeln schmelzen noch nicht bei  $280^0$ .

	Gefunden	Berechnet
C	71.49	71.71 pCt.
H	4.04	3.70 »
N	5.67	5.57 »

Auch das Säureamid ist durch seine Beständigkeit seltsam ausgezeichnet. Von verdünntem Kali wird es beim Kochen nicht zerlegt, dies geschieht erst bei Anwendung stärkerer Lauge. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure tritt zwar Wärmeentwicklung ein, die aber von der Bildung eines Sulfats der Verbindung herzurühren scheint, da aus der kalt bereiteten Lösung in concentrirter Schwefelsäure Wasser das unveränderte Amid fällt. In der Wärme dagegen zerlegt die Schwefelsäure das Amid.

Anthrachinoncarbonsäureanilid,  $C_{14}H_7O_2 \cdot CONHC_6H_5$ .

Aus dem Chlorid und Anilin die verhältnissmässig stärker gegen einander reagiren, gebildet, krystallisirt die sehr schwer lösliche Verbindung aus Xylol in kleinen bei  $258-260^0$  schmelzenden Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C	77.00	77.06 pCt.
H	4.67	3.99 »

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Anthrachinoncarbonsäure nur sehr schwer Substitutionsprodukte bildet. Vom Brom wird sie bis  $200^0$  nicht angegriffen, erst bei höherer Temperatur tritt schwache

Bromwasserstoffentwicklung ein. In Salpetersäure von 1.4 spezifischem Gewicht löst sie sich unverändert. Dagegen wird ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Salpetersäure von 1.5 spezifischem Gewicht nitriert. Die Nitrosäure scheidet sich als schweres gelbes Pulver ab. Von unveränderter Anthrachinoncarbonsäure lässt sich die Nitrosäure durch überschüssiges verdünntes Alkali trennen, in welchem das Salz der ersteren Verbindung unlöslich ist. Die so erhaltene Säure ist

Mononitroanthrachinoncarbonsäure,  $C_{14}H_6(NO_2)O_2 \cdot CO_2H$ .

	Gefunden	Berechnet
C	61.16	60.60 pCt.
H	2.76	2.36 »

Sie krystallisirt aus Eisessig in kleinen Nadelchen, schmilzt über  $300^0$  und giebt mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt einen violetten, den aus Nitroanthrachinon erhaltenen analogen Farbstoff.

## 225. J. Lifschütz: Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Nitroanthrachinon.

(Eingegangen am 8. April.)

Die Farbstoffbildung, welche bei der Behandlung von Nitroanthrachinonen mit concentrirter Schwefelsäure eintritt, ist schon vor vielen Jahren von Graebe und Liebermann<sup>1)</sup>, und von Böttger und Petersen<sup>2)</sup> beobachtet, und in neuerer Zeit von Liebermann und Hagen<sup>3)</sup> wieder eingehender untersucht worden. Den Letzteren gelang es die ziemlich komplexe Reaktion aufzuklären. Nach ihnen besteht die Umwandlung der Nitroanthrachinone beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure darin, dass durch die Oxydationswirkung der Nitrogruppen Wasserstoffatome des Anthracenkerns in Hydroxyle übergeführt, die Nitrogruppen selbst aber in Amidogruppen verwandelt und dann gleichfalls theilweise durch Hydroxyle ersetzt werden. Die entstandenen farbigen Verbindungen sind demnach Oxyamidoanthrachinone. Der Beweis für die Anwesenheit von Amidogruppen in den Reaktionsprodukten wurde von Liebermann und Hagen dadurch geführt, dass durch salpetrige Säure in alkoho-

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 905; IV, 231.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IV, 229; Ann. Chem. Pharm. 160, 158.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1801.