

74. C. Liebermann und St. v. Kostanecki: Ueber Oxyanthrachinonsynthesen aus *m*-Oxybenzoëssäuren und Benzoëssäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Unsere vor Kurzem¹⁾ mitgetheilte Beobachtung, dass nur die als Derivate der *m*-Oxybenzoëssäure (ein OH zum CO₂H = 1:3) auffassbaren Oxybenzoëssäuren durch Schwefelsäure zu Oxyanthrachinonen condensirt werden, legte uns den Gedanken nahe, zur weiteren Stütze unserer Ansicht nun auch die Condensation der so als brauchbar erkannten Oxybenzoëssäuren mit Benzoëssäure zu versuchen, da bisher nur ein Fall dieser Art, die von Seuberlich²⁾ bewerkstelligte Synthese des Anthragallols³⁾ durch Condensation von Benzoëssäure mit Gallussäure, vorliegt. Bei der Condensation von Benzoëssäure mit *m*-Oxybenzoëssäure war die Bildung von Monoxyanthrachinonen, und zwar der beiden bekannten Isomeren, zu erwarten und wir durften hoffen, hierbei vielleicht auf eine bessere Darstellungsmethode des bisher so schwer zugänglichen Erythrooxyanthrachinons zu stossen.

Der Versuch hat nun zwar gezeigt, dass die beiden Monoxyanthrachinone in der That entstehen; aber da sich hierbei auch gleichzeitig die aus der Condensation zweier Moleküle *m*-Oxybenzoëssäure entstehenden drei isomeren Dioxyanthrachinone bilden, so bietet die Trennung dieser zahlreichen einander sehr ähnlichen Reactionsproducte sehr grosse Schwierigkeiten dar.

Zur Ausführung der Reaction wurde so verfahren, dass 60 g Metaoxybenzoëssäure mit 120 g Benzoëssäure, 1200 g concentrirter Schwefelsäure und 120 g Wasser 10 Stunden auf 180—200° erhitzt wurden. Durch Eingiessen in Wasser werden die Reactionsproducte gefällt, und die in starkem Ueberschuss angewendete Benzoëssäure und ein Rest von Oxybenzoëssäure durch Auskochen mit Wasser entfernt. Die rückständigen Oxyanthrachinone werden darauf durch Auskochen mit Barytwasser und mehrfache Wiederholung dieser Operation systematisch in 3 Theile zerlegt; ungelöst bleibt das Baryumsalz des Anthrarufins, während von den als Barytsalzen in die kochende Lösung gegangenen Substanzen das Erythrooxyanthrachinonbaryum beim Erkalten grösstentheils ausfällt, und nur Anthraflavinsäure, Metabenzbioxyanthrachinon und Oxyanthrachinon in Lösung bleiben. Die

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2132.

²⁾ Diese Berichte X, 38.

³⁾ Die vor Kurzem von uns erwähnte beizenfärbende Eigenschaft dieser Verbindung ist, wie wir nachträglich finden, bereits früher von Bourcart (Soc. Chem. Ind. Vol. III, p. 140) mitgetheilt worden.

letzteren drei Verbindungen werden, nachdem sie durch Salzsäure gefällt und getrocknet sind, durch Benzol getrennt, welches nur Metabenzbioxyanthrachinon und Oxyanthrachinon löst, Anthraflavinsäure aber vollständig ungelöst lässt. Zur Scheidung von Oxyanthrachinon und Metaoxybenzbioxyanthrachinon in dem in Benzol löslichen Antheile wurde der Verdunstungsrückstand des letzteren sublimirt und mehrfach so aus Alkohol umkrystallisirt, dass stets ein Theil des Materials in der Mutterlauge blieb. Eine eigentliche Trennungsmethode ist dies nicht, da das Metabenzbioxyanthrachinon nur wenig löslicher als das Oxyanthrachinon ist, dem es allen üblichen Lösungsmitteln gegenüber fast ganz gleicht. Aber da die früheren Untersuchungen von Schunk und Römer die Bildung nur geringer Mengen Benzbioxyanthrachinon erwarten liessen, durften wir hoffen, letzteres auf dem angeführten Wege in den Mutterlauge fortzuschaffen.

Da unser Interesse bei dem Condensationsversuch hauptsächlich darauf gerichtet war, festzustellen, dass sich neben den bekannten Dioxyanthrachinonen auch beträchtliche Mengen der beiden isomeren Monoxyanthrachinone durch Condensation von *m*-Oxybenzoesäure mit Benzoesäure bilden, so konnten wir von der nicht ganz vollkommen erreichten Trennung der Verbindungen absehen, welche im Uebrigen alle von ihnen angegebenen Eigenschaften zeigten. Da ferner die Monoxyanthrachinone 75 pCt., die begleitenden Dioxyanthrachinone aber 70 pCt. Kohlenstoff enthalten, so war in der Elementaranalyse des Gemisches ein Mittel gegeben, die Anwesenheit wie den Grad der Reinheit der Monoxyanthrachinone zu erkennen.

Für das so möglichst gereinigte Monoxyanthrachinon wurden

	Gefunden
C	73.52 pCt.
H	3.64 »

woraus sich etwa 80 pCt. Oxyanthrachinon auf 20 pCt. Benzbioxyanthrachinon berechnen.

Die Trennung dieser beiden Verbindungen gelang indessen vollständig mittelst der Acetylverbindungen, welche sich in Alkohol sehr ungleich löslich erwiesen. Acetylmonoxyanthrachinon ist in heissem Alkohol sehr leicht, Diacetylbenzbioxyanthrachinon schwer löslich.

Acetylmonoxyanthrachinon krystallisirte in den charakteristischen, sehr hellgelben Nadeln, die bei 155°, einige Grade unterhalb des früher für die reine Substanz angegebenen Schmelzpunktes 158°, schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7O_3(C_2H_3O)$
C	71.52	72.18 pCt.
H	3.95	3.76 »

Das davon getrennte:

Diacetylbenzbioxyanthrachinon krystallisirte in glänzenden, rhombischen Blättchen, schmolz entsprechend Schunk und Römer's Angaben bei 199° und ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6O_4(C_2H_3O)_2$
C	66.71	66.67 pCt.
H	3.78	3.70 »

Das Erythrooxyanthrachinon wurde aus dem in die heisse Barytlösung übergegangenen und beim Erkalten wieder ausgefallenen Antheil der obigen Baryumsalze durch Säure gefällt, sublimirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es war frei von Anthrarufin, wie sich spectroscopisch leicht nachweisen liess. Bei der Analyse ergab es:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_3$
C	74.01	75.00 pCt.
H	4.35	3.60 »

Von 60 g angewendeter Oxybenzoësäure wurden in obigem Versuch etwa 20 g roher Oxyanthrachinone erhalten. Die relativen Mengen der einzelnen Dioxyanthrachinone entsprachen den von Schunk und Römer darüber gemachten Angaben. Anthraflavinsäure ist stets das vorwaltende Product. Die einzelnen Verbindungen vertheilen sich im reinen Zustande etwa so, dass .7 g Anthraflavinsäure, 3 g Oxyanthrachinon, 2 g Metabenzbioxyanthrachinon und je 1 g Anthrarufin und Erythrooxyanthrachinon erhalten werden können.

Einen weiteren Aufschluss über die Condensationsfähigkeit der *m*-Oxybenzoësäuren mit Benzoësäure und einen leichteren Erfolg stellte die Anwendung von *sym*-Dioxybenzoësäure in Aussicht, weil zwischen ihr und der Benzoësäure in Folge ihrer Structur nur ein einziges Condensationsproduct möglich erscheint, und sie auch für sich nur ein Condensationsproduct, das schon bekannte Anthrachryson, liefert. Hier bildete allerdings die Beschaffung grösserer Mengen Ausgangsmaterials eine, aber nicht unüberwindliche, Schwierigkeit. Das Resultat dieser Versuche ist in der folgenden Abhandlung (s. dies.) niedergelegt.

Aus unserer und der folgenden Untersuchung glauben wir schliessen zu können, dass die Condensation der Oxybenzoësäuren unter sich leichter verläuft als mit der Benzoësäure, und dass die Leichtigkeit dieser Anthrachinonsynthesen überhaupt entsprechend der Zahl der — in richtiger Stellung befindlichen ¹⁾ — Hydroxyle wächst.

Bei der Ausführung dieser Versuche sind wir in dankenswerther Weise von Hrn. W. Birukow unterstützt worden.

¹⁾ Liebermann und v. Kostanecki, diese Berichte XVIII. 2132.