

**118. C. Liebermann und M. Zsuffa:  
Derivate des Aceanthren-chinons.**

(Eingegangen am 28. März 1911.)

Das in unserer letzten Abhandlung<sup>1)</sup> beschriebene Aceanthrenchinon forderte seiner dort angegebenen Konstitution gemäß zu einem näheren Vergleich mit dem Acenaphthenchinon auf, dessen Konstitution es teilt. Die Untersuchung hat denn auch einen weitgehenden Parallelismus beider Verbindungen ergeben.

Man reinigt daher das Aceanthrenchinon auch zweckmäßig über die Bisulfitverbindung. Dabei bleiben bei rohem Aceanthrenchinon die Verunreinigungen zurück. Reines Aceanthrenchinon löst sich in Natriumbisulfit auf, vollständig allerdings erst bei längerem Kochen mit viel Bisulfit. Durch Zusatz von etwas Alkohol kann man die Lösung sehr beschleunigen, so läßt sich auch, falls gewünscht, die Bisulfitverbindung selbst in Nadeln krystallisiert, erhalten. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich aus der Bisulfitverbindung das Aceanthrenchinon zurück.

Die bei der Oxydation in Eisessig mit einem großen Überschuß an Chromsäure entstehende Anthrachinoncarbonsäure, haben wir jetzt auch analysiert.

0.1560 g Sbst.: 0.4042 g CO<sub>2</sub>, 0.0476 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.19, H 3.17.

• Gef. » 71.19, » 3.39.

Es ist die 1-Anthrachinon-carbonsäure die nach Graebe und Leonhardt<sup>2)</sup> bei 293—294° (korr.) schmilzt. Der von uns angegebene Schmp. 284—285° ist unkorrigiert, und kommt nach vorgenommener Korrektur auf dasselbe hinaus.

Dagegen ließ sich der durch Destillation des Aceanthrenchinons über Zinkstaub entstehende Kohlenwasserstoff nur schlecht in geringer Ausbeute, und nicht in ganz reinem Zustande fassen. Die Analyse

stimmt zwar auf Aceanthren, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ .

0.1260 g Sbst.: 0.4342 g CO<sub>2</sub>, 0.0676 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 94.12, H 5.88.

Gef. » 93.98, » 5.96.

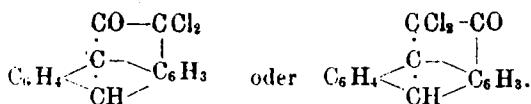
Aber die Substanz war noch gelblich und zeigte einen ganz unscharfen Schmelzpunkt von 115—140°. Offenbar bilden sich gleichzeitig mehrere Kohlenwasserstoffe, die bei den kleinen Mengen nicht

<sup>1)</sup> B. 44, 209 [1911].

<sup>2)</sup> A. 290, 232 [1896].

trennbar waren. Auch schwerer lösliche sauerstoffhaltige Produkte entstehen noch bei dieser Zinkstaub-Reduktion. Noch schlechter verläuft die Reduktion des Aceanthrenchinons mit Jodwasserstoffsäure (1.7 spez. Gew.) und rotem Phosphor bei 170—180°. Hier wurden stets noch sauerstoffhaltige Produkte erhalten. Acenaphthenchinon verhält sich darin ähnlich.

Dichlor-aceanthrenon,

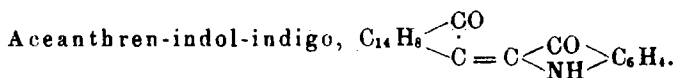


Aceanthrenchinon wird, in seinem doppelten Gewicht Phosphoroxychlorid aufgeschlämmt, mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht, bis alles mit gelbbrauner Farbe in Lösung gegangen ist. Das beim Erkalten erstarrte Produkt wird durch vorsichtiges Zusammenbringen mit Eis von den Phosphorverbindungen befreit. Beim Umkrystallisieren aus Benzol erhält man gelbe Nadelchen vom Schmp. 182—184°.

0.1537 g Sbst.: 0.3769 g  $\text{CO}_2$ , 0.0406 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1456 g Sbst.: 0.1457 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ . Ber. C 66.89, H 2.78, Cl 24.74.  
Gef. » 66.87, » 2.93, » 24.72.

Die entsprechende Verbindung des Acenaphthens schmilzt bei 146°.



Friedländer und Bezdzik<sup>1)</sup> haben die analoge Verbindung vom Acenaphthenchinon, ebenso wie die der hier folgenden Schwefelverbindung entsprechende Substanz, zuerst dargestellt.

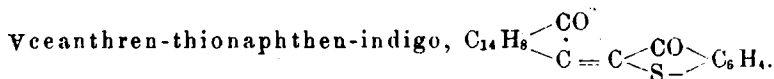
1 g Aceanthrenchinon, in 150 ccm Eisessig siedend gelöst, wird mit etwas über 1 Mol. Indoxyl — mit Eisessig übersättigte Indoxylschmelze — und hierau mit 1—2 ccm reiner Salzsäure versetzt. Beim Zusatz der letzteren tritt Erwärmung und teilweise Ausscheidung ein. Das Kochen wird noch 5—10 Minuten fortgesetzt und dann auskrystallisieren gelassen. Die Substanz krystallisiert man am besten aus Benzol um; sie wird so in mikroskopischen braunen Nadelchen erhalten, die bei 266° schmelzen.

0.1516 g Sbst.: 0.4596 g  $\text{CO}_2$ , 0.0556 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1622 g Sbst.: 6.75 ccm N (20°, 753 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{NO}_2$ . Ber. C 82.99, H 3.75, N 4.04.  
Gef. » 82.68, » 4.07, » 4.73.

<sup>1)</sup> M. 29, 385 [1908]. Ihrer Nomenklatur habe ich mich oben angeschlossen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit brauner Farbe, die bald in grau (Spaltung unter Bildung von Aceanthrenchinon), dann in blau (Oxydation des Indoxyls zu Indigo) umschlägt. Die Färbeeigenschaften des Aceanthren-indol-indigos sind ganz ungenügend.



Darstellung wie vorbeschrieben unter Verwendung von Oxythionaphthen statt des Indoxyls. Die Substanz ähnelt der vorigen, ist aber viel schwerer löslich und muß daher aus siedendem Toluol umkrystallisiert werden.

0.1609 g Sbst.: 0.4749 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O. — 0.1517 g Sbst.: 0.0945 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 79.12, H 3.29, S 8.79.  
Gef. » 80.47, » 3.82, » 8.75.

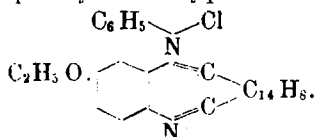
Die Hydrosulfitküpe ist schwach blaugrün mit braunen Küpenblumen. Leinen färbt sich daraus an der Luft catechubraun, doch besitzt der Farbstoff keinen technischen Wert.

Aceanthrenchinon reagiert gut mit Semidinbasen unter Bildung von Azoniumbasen. Wir haben seine Verbindung mit der sog. Bohnschen Base<sup>1)</sup> (5-Äthoxy-2-amido-diphenylamin, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.O.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>).NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, näher untersucht.

Gleiche Moleküle ihres salzsauren Salzes und Aceanthrenchinons werden in dem etwa 50-fachen Gewicht Eisessig siedend gelöst und wenig rauchende Salzsäure zugesetzt. Die Lösung wird sofort dunkler, scheidet aber nichts ab. Nach Abdestillieren eines Teils des Eisessigs und Verdünnen mit Wasser versetzt man mit Kochsalzlösung, wobei der Farbstoff schon metallglänzend carminrot fällt. Durch Absaugen und Auswaschen mit 5-prozentiger Salzsäure läßt sich das Kochsalz, allerdings unter Lösung auch eines Teils der Substanz, gut auswaschen.

Die Verbindung ist ein Chlorhydrat und daher in Wasser und Alkohol löslich mit schön kochenilleroter Farbe. Die durch Ammoniak fällbare Base ist unschön grüngelb.

Aceanthren-phenyl-äthoxyphen-azoniumchlorid,



Aus Alkohol beim Verdunsten dunkelgrün metallglänzende Masse.  
0.1540 g Sbst.: 0.4483 g CO<sub>2</sub>, 0.0812 g H<sub>2</sub>O. — 0.1174 g Sbst.: 0.0350 g AgCl. — 0.1965 g Sbst.: 9.6 ccm N (17°, 757 mm).

<sup>1)</sup> P. Jacobson und W. Fischer, B. 25, 996 [1892].



gefügt, und nach in der Kälte beendeter Reaktion noch 10 Stunden bis zum Sieden erwärmt. Diese Zeitdauer erwies sich zur Erzielung eines brauchbaren Produkts günstig. Die gelbe Masse wird dann in bekannter Weise durch Absättigen mit verdünnter Schwefelsäure und Abreiben des Lösungsmittels gewonnen und aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Kleine, hellgelbe Nadelchen, die bei 160–162° nicht ganz scharf schmelzen.

0.1509 g Sbst.: 0.4783 g CO<sub>2</sub>, 0.0697 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 86.51, H 5.15.

Gef. » 86.39, » 5.12.

Diese und die folgende Verbindung sind in der Acenaphthenreihe von Peschke und Kilaj<sup>1)</sup> dargestellt worden.



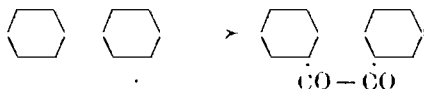
Durch tropfenweisen Zusatz von rauchender Salzsäure zur kochenden Eisessiglösung der vorhergehenden Substanz tritt unter Aufsieden Braunfärbung ein, und die Verbindung geht unter Wasserverlust und Umlagerung ganz wie in der Naphthalinreihe in Diphenyl-aceanthrenon über. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig mit etwas Blutkohle erhält man gelbe Nadelchen vom Schmp. 215–217°.

0.1105 g Sbst.: 0.3660 g CO<sub>2</sub>, 0.0495 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 90.79, H 4.90.

Gef. » 90.33, » 5.01.

Die Versuche, aus mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen noch andere Chinone ähnlich dem Aceanthrenchinon aufzubauen, haben bisher keine greifbaren Erfolge gehabt. Namentlich gelang es uns auch bisher nicht, den Aufbau von Phenanthrenchinon aus Diphenyl, den wir gemäß folgendem Schema:



erwarteten, zu verwirklichen.

Man erhält vielmehr lediglich, und zwar in sehr guter Ausbeute, Diphenyl-*p*-monocarbonsäure. Die Ursache des bisherigen Mißlingens liegt also vielleicht darin, daß die Parawasserstoffe leichter als die Orthowasserstoffe gegen Oxalylchlorid reagieren. Deshalb sollen demnächst die Versuche an Di-*p*-ditolyl, *p,p*-Dibrom-diphenyl und ähnlichen Körpern fortgesetzt werden.

<sup>1)</sup> A. 369, 200 [1909].

Hier seien noch einige mittels Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid nach dem in unserer vorigen Abhandlung angegebenen Verfahren erhaltenen Carbonsäuren kurz angeführt.

*p*-Diphenyl-carbonsäure,  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (*p*).

Beim Erhitzen von Diphenyl, Oxalylchlorid, Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff färbt sich die Mischung wie meist anfangs stahlviolett, dann fast schwarz. Offenbar rührt die Färbung von farbigen wasserfreien Aluminiumverbindungen her, da die Masse beim späteren Zusatz von Wasser diese Färbung ganz verliert und schwach gelblich wird. Durch Ausziehen mit kochender Sodalösung erhält man, wie bei diesen Säuren vielfach, ein schwer lösliches Natriumsalz, welches sich auch aus wenig Wasser umkrystallisieren läßt. Seine Zerlegung liefert die reine Diphenylcarbonsäure vom Schmp.  $224^\circ$ . Die Säure aus der Soda-Mutterlauge ist weniger rein, und schmilzt unscharf von  $220$ — $270^\circ$ . Man erhält aber auch sie leicht rein durch Umkrystallisieren aus Eisessig, wobei ein kleiner Teil ungelöst bleibt. Dieser schmilzt sehr hoch und scheint die Dicarbonsäure zu sein, ist aber seines spärlichen Auftretens wegen bisher nicht näher untersucht worden. Aus der Eisessiglösung erhält man die frühere *p*-Säure wieder in schönen langen Nadeln vom richtigen Schmelzpunkt. Am reinsten erhält man sie aus Benzol. Die Ausbeute an Rohsäure betrug 75%.

0.1571 g Sbst.: 0.4523 g  $CO_2$ , 0.0720 g  $H_2O$ . — 0.1537 g Sbst.: 0.4416 g  $CO_2$ , 0.0703 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{10}O_2$  Ber. C 78.77, H 5.09.  
Gef. » 78.52, 78.36, » 5.05, 5.11.

Die Leichtigkeit der Carboxylierung des Diphenyls im Gegensatz zum Benzol bestimmte uns, Hern. cand. chem. P. C. Mitter einen gleichen Versuch mit dem Dibenzyl anstellen zu lassen, um zu sehen, ob das Gleiche noch der Fall ist, wenn die beiden Phenyle durch ein aliphatisches Stück getrennt sind. Hr. Mitter erhielt dabei sehr gut krystallisierende Dibenzyl-carbonsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  vom Schmp.  $228$ — $230^\circ$ .

0.1112 g Sbst.: 0.3294 g  $CO_2$ , 0.0664 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{14}O_2$  Ber. C 79.20, H 6.19.  
Gef. » 79.57, » 6.53.

Reten-monocarbonsäure,  $C_{18}H_{17} \cdot CO_2H$ .

Reten verschmiert bei der Oxalyl-Aluminiumchlorid-Behandlung ziemlich stark. Die am besten durch das Natriumsalz zu reinigende Säure schmolz bei  $121$ — $123^\circ$ .

0.1505 g Sbst.: 0.4507 g CO<sub>2</sub>, 0.0867 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.01, H 6.47.

Gef. » 81.65, » 6.40.

Das Natriumsalz ist wasserhaltig; bei 130° getrocknet gab es:

0.1358 g Sbst.: 0.0304 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1597 g Sbst.: 0.0368 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Na. Ber. Na 7.66. Gef. Na 7.26, 7.47.

Xanthen-dicarbonssäure, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. Die Ausbeute betrug nur etwa 30—40% vom verwendeten Xanthen. Man reinigt aber das Natriumsalz. Die Säure ist trocken sehr schwer löslich in Alkohol und in Toluol. Man krystallisiert am besten aus Eisessig. Sie schmilzt noch nicht bei 265°.

0.1537 g Sbst.: 0.3747 g CO<sub>2</sub>, 0.0522 g H<sub>2</sub>O. — 0.1425 g Sbst.: 0.3482 g CO<sub>2</sub>, 0.0492 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 66.67, H 3.73.

Gef. » 66.49, 66.64, » 3.80, 3.86.

Das Silbersalz, C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>Ag<sub>2</sub>, ergab:

0.1899 g Sbst.: 0.0855 g Ag.

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>Ag<sub>2</sub>. Ber. Ag 44.63. Gef. Ag 45.02.

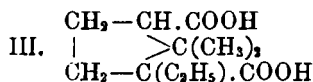
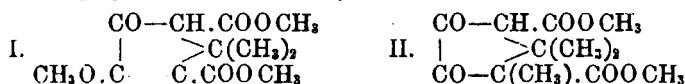
Hier entsteht also ausnahmsweise eine Dicarbonssäure.

#### 114. G. Komppa und O. Routala: Über die Totalsynthese einer Äthyl-apocampfersäure.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Techn. Hochschule in Finnland.]

(Eingegangen am 24. März 1911.)

Wenn die Behauptung von G. Blanc und J. F. Thorpe<sup>1)</sup> richtig wäre, daß dem Methylierungsprodukt des [Diketo-apocampfersäureesters die Formel I. eines *O*-Methylesters und nicht die Formel II. eines *C*-Methylesters zukäme, so wäre es für die Reduktion desselben zur gesättigten Säure nach Komppa<sup>2)</sup> ganz gleichgültig, welches Alkyl am O haftet, denn beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure würde es doch abgespalten. Ist das Alkyl aber an C gebunden, so müßte



man bei Äthylierung des Diketo-apocampfersäureesters und nachheriger Reduktion das Homologe der Campfersäure, 2,2-Dimethyl-

<sup>1)</sup> Bl. (IV) 7, 740 [1910]; Soc. 97, 836 [1910]. <sup>2)</sup> A. 370, 209 [1909].