

welcher nach Baeyers Hypothese stabiler ist als der sechsgliedrige, sowohl gegen chemische Reagenzien wie auch gegen hohe Temperaturen.

Diese katalytische Isomerisation des Hexamethylens zu Methylpentamethylen ist ähnlich derjenigen, welche durch den einen von uns<sup>1)</sup> bei Isopropyläthylen, Trimethylen und *gem*-Dimethyltrimethylen beobachtet worden ist. Der Trimethylenring spaltet sich unter dem Einfluß des Erwärms und eines Katalysators und gibt einen Äthylenkohlenwasserstoff. Im gegebenen Falle beobachteten wir den Übergang des einen Ringes unter dem Einfluß desselben Katalysators in einen anderen stabileren, aber dadurch ist die Möglichkeit einer anderen Isomerisation des Hexamethylens in das Olefin Hexylen nicht ausgeschlossen. Dies stellten wir auch wirklich fest, da in den flüssigen, nach dem Erwärmen des Hexamethylens erhaltenen Produkten stets ein ungesättigter Kohlenwasserstoff enthalten ist, der nach seinem Schmelzpunkt und nach seinen Eigenschaften eines der Hexylene darstellt. Nur ist zu beachten, daß die Isomerisation des Hexamethylens zu Methylpentamethylen nur unter hohem Drucke von statten geht, da ein speziell angestellter Versuch mit Erwärmung bis 760° bei gewöhnlichem Drucke die Abwesenheit von Methylpentamethylen in den Zersetzungsprodukten erwies. Somit übt nicht nur die Temperatur und der Katalysator, sondern auch der Druck einen Einfluß auf die Isomerisationen organischer Verbindungen aus.

### 393. Roland Scholl und Emil Schwinger: Abbau des 1.2-Benz-anthrachinons (>Naphthanthrachinons<) zur Anthrachinon-1.2-dicarbonssäure.

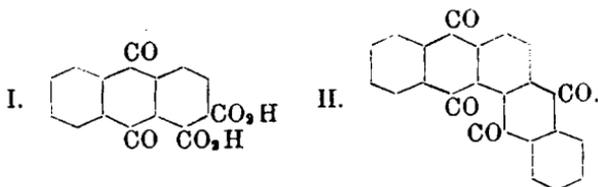
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1911.)

Den Anstoß zu den im Folgenden mitgeteilten Versuchen gab der Wunsch, die noch unbekannte Anthrachinon-1.2-dicarbonssäure (I) in die Hand zu bekommen, um sie in Form ihres Anhydrides in derselben Weise für den Aufbau kondensierter Kerne der Anthrachinon-Reihe zu verwenden, z. B. des 1.2-Phthaloyl-anthra-

<sup>1)</sup> Ipatiew, B. 36, 2004, 2014 [1903].

chinons (II), wie man Phthalsäure, als deren Phthaloylderivat sie zu betrachten ist, zum Aufbau des Anthrachinons und seiner Derivate verwendet hat.



Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure faßten wir in erster Linie das 1,2-Benz-anthrachinon<sup>1)</sup> (Naphthanthrachinon nach Graebe) ins Auge. Da »negative« Substituenten den Benzolkern im allgemeinen gegen Oxydationsmittel widerstandsfähiger machen — Nitro-naphthalin und Tetrachlor-naphthalin werden nicht zu Phthalsäure, sondern zu Nitro- bzw. Tetrachlor-phthalsäure oxydiert —, so war von vornherein anzunehmen, daß 1,2-Benzanthrachinon als phthaloyliertes, also negativ substituiertes Naphthalin zu 1,2-Phthaloyl-phthalsäure, das ist eben Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure, abgebaut werden würde. Dem schienen allerdings die Erfahrungen entgegenzustehen, die Graebe und Peter<sup>2)</sup> bei der Oxydation des 1,2-Benzanthrachinons mit Kaliumpermanganat in neutraler Flüssigkeit gemacht haben. Indem hierbei der negativ substituierte Kern aufgespalten wurde, erhielten die Genannten dasselbe Oxydationsprodukt wie aus Naphthoyl-benzoesäure (a. a. O., S. 255), nämlich Diphthalylsäure. Wir haben uns aber bald überzeugt, daß die Reaktion bei Gegenwart von viel mäßig verdünnter Schwefelsäure einen ganz anderen und viel glatteren Verlauf nimmt. Man erhält unter diesen Bedingungen etwa 75% der Theorie an Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure, während Diphthalylsäure überhaupt nicht nachgewiesen werden konnte.

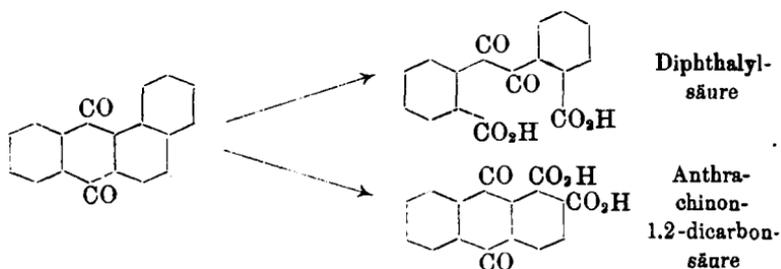
Auch bei der Oxydation in neutraler Flüssigkeit nach Graebe und Peter ist übrigens die Diphthalylsäure nicht das einzige faßbare Oxydationsprodukt. Daneben entsteht gleichfalls etwas Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure, beide Säuren aber nur in minimalen Mengen.

1,2-Benzanthrachinon kann also durch Kaliumpermanganat in zweierlei Weise aufgespalten werden, entweder unter Sprengung des phthaloylierten Naphthalinkernes zu Diphthalylsäure oder unter Sprengung des nicht phthaloylierten Naphthalinkernes zu Anthra-

<sup>1)</sup> Betr. Nomenklatur s. Scholl, B. 44, 1662 [1911].

<sup>2)</sup> A. 840, 257 [1905].

chinon-1.2-dicarbonsäure, wie durch folgendes Schema veranschaulicht wird:



Den an zweiter Stelle angeführten Verlauf nimmt die Oxydation u. a. auch, wie wir festgestellt haben, wenn man 1.2-Benzanthrachinon mit verdünnter Salpetersäure gegen 200° erhitzt<sup>1)</sup>.

#### Darstellung der Anthrachinon-1.2-dicarbon-säure.

##### 1. Mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Man löst 30 g 1.2-Benzanthrachinon (Naphthantrachinon) in 600 g Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur, läßt diese Lösung an der Turbine in 1200 g heißes Wasser in einem wenigstens 2 $\frac{1}{2}$  l fassendes Becherglas einlaufen und gibt in die nahe zum Sieden erhitzte Flüssigkeit 120 g gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Anteilen so rasch hinzu, als die unter stürmischer Gasentwicklung verlaufende Reaktion es erlaubt. Nachdem die Permanganat-Farbe verschwunden, was fast unmittelbar nach beendetem Eintragen der Fall ist, fügt man zu der weiter erhitzten und turbinierten Flüssigkeit Oxalsäure oder leitet Schwefeldioxyd ein, bis der Braunstein verschwunden bzw. der Niederschlag gelb geworden ist, läßt dann erkalten, saugt ab und wäscht mit Wasser nach. Das Filtrat kann vernachlässigt werden. Den Rückstand zieht man mit heißem, verdünntem Ammoniak aus, bis nichts mehr in Lösung geht. Ungelöst bleiben 10 g unverändertes 1.2-Benzanthrachinon<sup>2)</sup>. Aus der heißen, ammoniakalischen Lösung fällt bei Zusatz von Salzsäure, die man konzentriert anwendet, die Anthrachinon-1.2-dicarbon-säure kristallinisch<sup>3)</sup> und so gut wie rein in einer Menge von 17.3 g, das ist 75.5% der Theorie, bezogen auf das in Reaktion getretene 1.2-Benz-

<sup>1)</sup> Vergl. auch D. R. P.-Anmeldung Sch. 36740 [1910].

<sup>2)</sup> Dieses scheint durch geringe Mengen eines Nebenproduktes verunreinigt zu sein.

<sup>3)</sup> Fällt man aus kalter, ammoniakalischer Lösung, so scheidet sich die Säure in mehr amorphem Zustande aus.

anthrachinon. Wesentlich für den guten Verlauf der Reaktion ist die feine Verteilung des Benzanthrachinons und der allmähliche Zusatz des Permanganats. Auch beim Arbeiten in größerem Maßstabe bleibt die Ausbeute leicht hinter dem genannten Werte zurück.

Oxydiert man das 1.2-Benzanthrachinon in Aceton mit Kaliumpermanganat (angew. 5 g 1.2-Benzanthrachinon, 100 g reines Aceton, 18.4 g gepulvertes Permanganat, 7-stündiges Sieden unter Rückfluß) oder bei Anwesenheit von verdünnter Kalilauge (angew. 1 g 1.2-Benzanthrachinon, 30 g Wasser, 1 g Kalihydrat, 3 g Permanganat, 2 $\frac{1}{2}$ -stündiges Sieden), so erhält man bei sachgemäßem Aufarbeiten nur Spuren von Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure.

## 2. Mit verdünnter Salpetersäure.

Verdünnte Salpetersäure vom spez. Gew. 1.15 wirkt bei 135° noch nicht merklich oxydierend auf 1.2-Benzanthrachinon. Erhitzt man etwa 4 Stunden auf 190—195° (angew. 1 g 1.2-Benzanthrachinon, 20 ccm verdünnte Salpetersäure), so treten etwa 40% des Ausgangsmaterials in Reaktion, aber man erhält nur etwa 10% vom Gewicht desselben an Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure, das sind nur etwa 22% der Theorie. Außerdem platzen die Röhren leicht bei dem hohen Druck.

Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure wird gereinigt, indem man sie in heißem, verdünntem Ammoniak löst und aus der heißen Lösung oder dem heißen Filtrate durch Salzsäure fällt. Man wäscht, bis das Filtrat trüb zu werden beginnt, was darauf beruht, daß sich die Säure in reinem Wasser etwas löst und durch das salzhaltige Filtrat wieder gefällt wird. Die Säure ist nun analysenrein, enthält aber noch Spuren einer anorganischen Verunreinigung. Um kleine Mengen völlig rein zu erhalten, krystallisiert man sie aus etwa 250 Tln. heißen Wassers. Sie scheidet sich dabei in feinen, hellgelben Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser aus.

0.1165 g exsiccatorrockner Sbst. verloren bei 105—106° 0.0074 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 5.74. Gef. H<sub>2</sub>O 6.35.

Die Analyse der bei 105° krystallwasserfrei gemachten Verbindung ergab:

0.1269 g Sbst.: 0.3017 g CO<sub>2</sub>, 0.0329 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 64.86, H 2.72.  
Gef. » 64.84, » 2.90.

Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure schmilzt bei raschem Erhitzen (Eintauchen in vorgewärmtes Bad) unscharf bei 267—268° (unkorr.) und geht dabei unter Aufschäumen rasch in ihr Anhydrid über. Sie löst sich in Wasser von 20° im Verhältnis von etwa 1 : 2200, bei 100° zehnmal leichter, ist bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie unlös-

lich in Äther, Ligroin, Benzol, Nitrobenzol, schwer in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Aceton, in der Hitze leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, Nitrobenzol<sup>1)</sup>. Gute Krystallisationsmittel sind außer Wasser wasserhaltiges Aceton, Eisessig und Nitrobenzol, die beim Erkalten die Säure in feinen, hellgelben Nadeln ausscheiden. In Vitriolöl löst sich die Dicarbonsäure leicht mit gelber Farbe, die bei längerem Erhitzen in rot umschlägt. Mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge gibt sie eine bräunlichrote, küpenartige Lösung.

Von den Salzen sind u. a. Dinatrium- und Diammoniumsalz leicht löslich in Wasser, ersteres schwer löslich in konzentrierter Natronlauge. Das

*primäre Ammoniumsalz*

ist schwer löslich in Wasser und entsteht, wenn man die ammoniakalische Lösung der Säure auf dem Wasserbad zur Trockne eindampft und den Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Für die Analyse wurde das Ammoniak durch Natronlauge in  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure überdestilliert.

0.1664 g Subst. (bei 150° getrocknet) entsprachen 5.79 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl.  
 $C_{16}H_8O_6, NH_3$ . Ber.  $NH_3$  5.44. Gef.  $NH_3$  5.93.

Wie eingangs erwähnt, entsteht Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure neben Diphthalylsäure auch bei der

*3. Oxydation des 1.2-Benz-anthrachinons mit Kaliumpermanganat in neutraler, wäßriger Lösung nach Graebe<sup>2)</sup>.*

Der Versuch wurde genau in der von Graebe angegebenen Weise ausgeführt. Die erhaltene Rohsäure, deren Menge übrigens sehr gering war (0.4 g aus 8.3 g 1.2-Benzanthrachinon) wurde, wie Graebe angibt, mit siedendem Wasser ausgezogen. Der Rückstand schmolz unscharf unter Aufschäumen zwischen 250—260°. (Diphthalylsäure schmilzt bei 271—273°.) Daß er Diphthalylsäure enthält, erkannten wir aus den Eigenschaften des beim Erhitzen in Kohlenoxyd auf etwa 300° entstehenden Sublimats. Es löste sich in Vitriolöl mit blauer Fluorescenz, und diese Lösung wurde durch eine Spur Salpetersäure vorübergehend smaragdgrün; das sind charakteristische Eigenschaften des Diphthalyls.

Der wäßrige Auszug gab mit alkalischer Hydrosulfitlösung eine rote Küpe wie Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure. Er wurde eingeeengt, von einer kleinen Menge ausgefallener Diphthalylsäure (?) abfiltriert

<sup>1)</sup> Diese Löslichkeiten wurden an einer aus Vitriolöl durch Wasser gefällten Säure beobachtet. Die Lösungsgeschwindigkeit der krystallisierten Säure ist sehr gering.

<sup>2)</sup> A. 340, 258 [1905].

und noch heiß mit Salzsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisierte nun eine Säure mit allen charakteristischen Merkmalen der Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure. In Kohlendioxyd auf etwa 310° erhitzt, gab sie ein aus den charakteristischen gelben Blättern und Säulen des Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrids (siehe unten) bestehendes Sublimat. Da der Schmelzpunkt dieses Anhydrids (319—321°) nur etwa 14° tiefer liegt, als der des Biphthalyls (334—335°), und die von uns erhaltene Menge sehr gering war, haben wir das Sublimat durch Erhitzen in trockenem Ammoniak auf 220—240° weiter in das unten beschriebene Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-imid übergeführt. Mit alkalischem Hydrosulfit erhielten wir nun die für dieses Imid charakteristische grüne Küpe.

#### Abbau der Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure zu Anthrachinon.

Ein Gemisch von 1 g Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure mit 0.5 g Wasser und 3 g gepulvertem Calciumoxyd wurde aus einem Verbrennungsrohre destilliert. Das Sublimat wurde mit alkalischem Hydrosulfit ausgeküpt, das Anthrachinon aus dem Filtrat durch Luft gefällt, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und schließlich sublimiert. Den Schmelzpunkt dieser Krystalle sowohl für sich allein als auch in Mischung mit reinstem Anthrachinon fanden wir übereinstimmend bei 272.6° (unkorr.).

#### Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid.

Die Dicarbonsäure wird bei 155° nicht verändert. Oberhalb 200° verwandelt sie sich, bei 210° langsam, bei 270° rasch in ihr Anhydrid. Am besten gewinnt man dieses, indem man die Dicarbonsäure etwa 1 Stunde auf 250° erhitzt und die Temperatur dann einige Minuten — längeres Erhitzen bedingt zu große Verluste durch Sublimation — auf 300° steigert.

So dargestelltes Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid stellt ein grünlich-gelbes, krystallinisches Pulver dar. Es krystallisiert aus siedendem Nitrobenzol in gelben, rechteckigen, kleinen Tafeln von starkem Glanz. Auch durch Sublimieren in Kohlendioxyd bei etwa 310° erhält man es in sehr schönen, gelben Säulen und Blättern. Es schmilzt bei 319—321° (unkorr.).

0.1521 g Sbst.: 0.3838 g CO<sub>2</sub>, 0.0321 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.06, H 2.17.

Gef. » 68.82, » 2.36.

Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid ist schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig,

leicht in siedendem Nitrobenzol. Die Lösung in Vitriolöl ist gelb und wird bei längerem Erhitzen rot, wobei Sulfierung eintritt. In  $\frac{1}{11}$ -n. Natronlauge löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht unter Rückbildung der Dicarbonsäure.

Mit trockenem Ammoniak bei höherer Temperatur geht das Anhydrid über in

#### Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-imid.

Man bewirkt diese Umwandlung entweder durch  $1\frac{1}{2}$ -ständiges Überleiten von trockenem Ammoniak über das Anhydrid bei 225—235° (Temperatur des Bades) oder einstündiges Erhitzen von 1 Tl. Anhydrid mit 2 Tln. Ammoniumcarbonat auf 250° und Ausziehen des Rohproduktes mit heißem Wasser. Höher zu gehen mit der Temperatur, empfiehlt sich wegen der Entstehung stickstoffreicherer, sowie dunkler bezw. kohliger Verunreinigungen nicht. Das Rohprodukt ist ein grünlich-graues, dunkles Pulver und enthält neben dem Imid einen noch nicht näher untersuchten, an Stickstoff viel, an Kohlenstoff und Wasserstoff nur wenig reicheren Körper und kleine Mengen eines in Nitrobenzol löslichen, in Eisessig aber unlöslichen, blauen Farbstoffs. Man kristallisiert das Produkt wiederholt, zweckmäßig unter Zuhilfenahme von Tierkohle, aus viel siedendem Eisessig und erhält das Imid so in gelben, sublimierbaren Nadeln vom Schmp. 293° (unkorr.).

0.2036 g Sbst.: 0.5168 g CO<sub>2</sub>, 0.0472 g H<sub>2</sub>O. — 0.1585 g Sbst.: 8.3 ccm N (20°, 724.5 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 69.30, H 2.55, N 5.06.

Gef. » 69.23, » 2.59, » 5.82.

Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-imid löst sich leicht in heißem Pyridin, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und Nitrobenzol, sehr schwer in siedendem Alkohol und Aceton, so gut wie gar nicht in den übrigen gebräuchlichen Mitteln. Von verdünnter Natronlauge wird es auch nicht in der Siedehitze, von Vitriolöl dagegen leicht mit gelber Farbe aufgenommen.

Charakteristische Farbenveränderungen beobachtet man beim Verköpjen des Imids mit Natronlauge und wenig Hydrosulfit. Es entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur zuerst eine grüne, dann eine dunkelbraunrote Lösung, die sich, mit Luft durchgeschüttelt, über hellrot und gelb fast vollkommen entfärbt. Fügt man nun etwas Hydrosulfit zu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden, so wird die Flüssigkeit wieder dunkelrot, dann mit Luft durchgeschüttelt hellrot, um über violett und blau entfärbt zu werden.