

normal betrachtete, stabile, hochschmelzende (Schmp. 79°) Chlorid eine Absorption, wie sie für ein lactoid gebautes Produkt erwartet werden mußte. Das Chlorid vom Schmp. 40° ist also symmetrisch, das andere vom Schmp. 79° unsymmetrisch.

Übrigens ergibt sich Analoges auch aus einer vorurteilsfreien Lektüre der über beide Chloride vorliegenden Arbeiten. Insbesondere das Reduktionsergebnis hätte zu vorstehend begründetem Schluß führen sollen. Auffällig erschien auch die Annahme, daß ein lactoid gebautes Chlorid reaktionsfähiger sein sollte als ein normales. Wesentliche Veranlassung zum Festhalten an der bisher vertretenen Ansicht hat wohl die irrtümliche Deutung des Verhaltens beider Chloride gegenüber Ammoniak gegeben.

**281. Fritz Ullmann und Dezsö Ürményi:  
Über Anthrachinon-xanthere.**

[Mitteilung a. d. Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

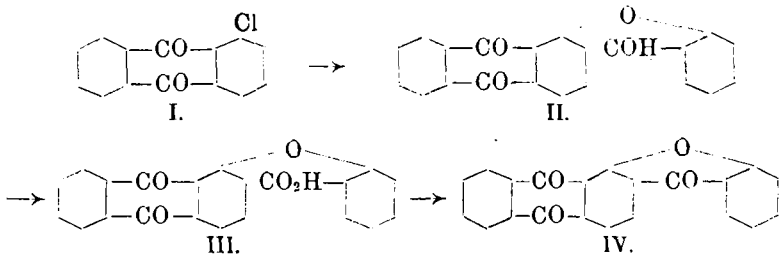
(Eingegangen am 4. Juli 1912.)

Bei der Fortsetzung der Arbeiten, die F. Ullmann in Gemeinschaft mit M. Sone<sup>1)</sup>, P. Ochsner<sup>2)</sup> und E. Knecht<sup>3)</sup> über Anthrachinon-acridone und Anthrachinon-thioxanthere ausgeführt hat, wollten wir auch die ähnlich konstituierten Anthrachinon-xanthere auf ihre färberischen Eigenschaften prüfen.

Die Herstellung einer derartigen Substanz (Formel IV) bot unerwartete Schwierigkeiten. Zuerst wurde versucht, die als Ausgangsmaterial dienende Anthrachinonyl-1-salicylsäure (Formel III) durch Kondensation von  $\alpha$ -Chlor-anthrachinon mit Salicylsäure und deren Abkömmlingen herzustellen. Die Reaktion verlief aber in anderer Richtung, und unter Verwendung von Salicylsäure-methylester entstand z. B. der Anthrachinonyl-1-phenyl-äther. Auch die Versuche, den Anthrachinonyl-1-o-kresyl-äther zu Anthrachinonyl-salicylsäure zu oxydieren, verliefen resultatlos. Endlich fanden wir, daß Chlor-1-anthrachinon (I) sich mit dem Kupfersalz des Salicylaldehyds umsetzt, und schließlich, daß die Kondensation auch erfolgt, wenn man an Stelle des Kupfersalzes den freien Salicylaldehyd bei Gegenwart von Pottasche unter Verwendung von Kupfer als Katalysator in Reaktion bringt. Der nach diesem Verfahren leicht herstellbare Anthrachinonyl-1-salicylaldehyd (II) erwies sich

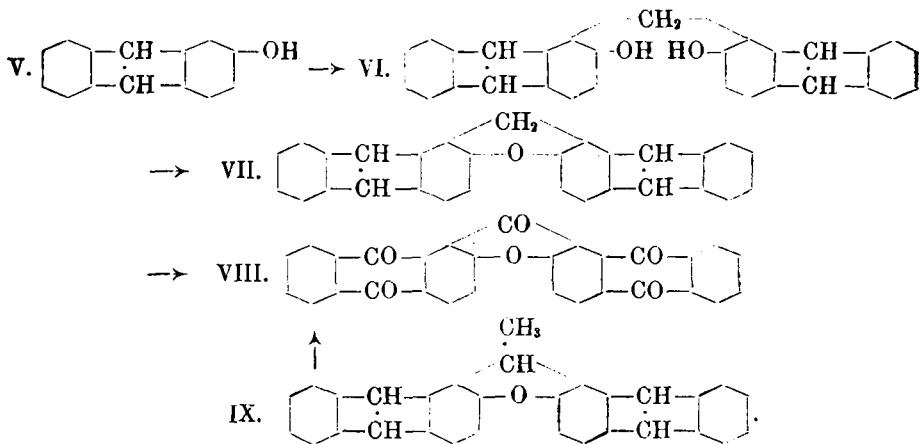
<sup>1)</sup> A. 380, 336 [1911].    <sup>2)</sup> A. 381, 1 [1911].    <sup>3)</sup> B. 44, 3125 [1911].

als äußerst beständig gegen Oxydationsmittel und wurde erst durch langes Erhitzen mit Chromsäure und Eisessig zu Anthrachinonyl-1-salicylsäure (III) oxydiert, die dann leicht in Anthrachinon-2.1-xanthon (IV) verwandelt werden konnte.



Das so gewonnene Anthrachinon-xanthon liefert, nach der Küpennethode gefärbt, nur äußerst schwache gelbe Nuancen.

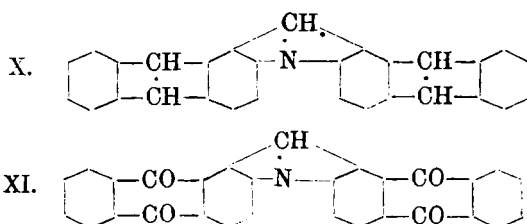
Wir prüften nun weiter, ob vielleicht durch Anhäufung von Anthrachinon-Kernen im Molekül stärker gefärbte und eventuell auch färbende Produkte erhalten werden. Zu diesem Zwecke untersuchten wir das Dianthrachinon-xanthon, für dessen Herstellung wir verschiedene Methoden auffanden. Als Ausgangsmaterial diente das von C. Liebermann<sup>1)</sup> zuerst hergestellte  $\beta$ -Oxy-anthracen (V), das durch Formaldehyd in 2.2'-Dioxy-1.1'-dianthracyl-methan (VI) übergeht. Dieses wurde in Di-1.2,1'.2'-anthracen-xanthon (VII) verwandelt und daraus durch Oxydation Di-1.2,1'.2'-anthrachinon-xanthon (VIII) gewonnen.



<sup>1)</sup> B. 12, 589 [1879].

Zur gleichen Substanz gelangt man auf einfachere Weise, wenn man das  $\beta$ -Oxy-anthracen mittels Acetaldehyd in *ms*-Methyl-1.2,1'.2'-dianthracen-xanthen (IX) verwandelt und dieses direkt oxydiert. Aber auch die mit Dianthrachinon-xanthon erzielten Töne waren von leerer gelber Farbe. Es scheint also, als ob ähnlich wie in der Indigo-Reihe, auch hier die sauerstoffhaltigen Derivate als Küpenfarbstoffe nicht in Betracht kommen, zum Unterschied von den ähnlich konstituierten schwefelhaltigen Anthrachinon-thioxanthonen und den stickstoffhaltigen Anthrachinon-acridonen.

Das oben erwähnte Dioxy-dianthracyl-methan (VI) erwies sich als sehr reaktionsfähig. Durch Erhitzen mit Ammoniak ging es in das schöne gelbe Di-1.2,1'.2'-anthracen-acridin (X) über, das durch Oxydation das rote Di-1.2,1'.2'-anthrachinon-acridin (XI) lieferte. Dieses färbt zum Unterschied von dem entsprechenden Acridonderivat Baumwolle nur in schwach roten Tönen an. Das Dianthrachinon-xanthen endlich läßt sich sehr schwer verküpen und zieht kaum auf Baumwolle.



### Experimenteller Teil.

#### Anthrachinonyl-1-salicylaldehyd (Formel II).

Für die Herstellung hat sich die folgende Methode am besten bewährt. 24.25 g  $\alpha$ -Chlor-anthrachinon (1 Mol.), 13 g Salicylaldehyd (1 Mol.), 7.5 g Kaliumcarbonat, 0.2 g Kupferacetat und 0.05 g Naturkupfer C wurden mit 100 ccm Nitrobenzol in einem mit absteigendem Kühlrohr versehenen Kolben während drei Stunden dergestalt zum schwachen Sieden erhitzt, daß das gebildete Wasser stets, ohne daß größere Mengen Nitrobenzol mit übergehen, überdestilliert. Beim Erwärmen vorstehender Mischung färbte sich die Masse schwach gelb, es entwickelte sich Wasserdampf und alsbald erfolgte die Ausscheidung des Chlorkaliums, wobei die Lösung eine dunkelbraune Farbe annahm. Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Masse wurde mit Ligroin verdünnt, die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert, mit Ligroin gewaschen, erst mit verdünnter Salzsäure und dann mit verdünnter Sodalösung ausgekocht, gewaschen und getrocknet. Die

Menge des so erhaltenen Rohprodukts betrug 22 g, es war rötlich gefärbt, vollständig chlorfrei und schmolz zwischen 215–222°.

Aus der Mutterlauge konnten nach dem Abtreiben mit Dampf und Krystallisation des Rückstandes aus Eisessig unter Zusatz von etwas Natriumbichromat noch 6.5 g isoliert werden. Die Gesamtausbeute betrug also 28.5 g = 86.7 % der Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus Eisessig gewinnt man den Aldehyd in prachtvoll glänzenden, hell gefärbten Nadeln vom Schmp. 238° (korr.). Er ist unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in heißem Alkohol und Aceton. Benzol, Toluol und Xylol lösen gut, heißer Eisessig und Amylalkohol sehr gut mit rein gelber Farbe. In Nitrobenzol, Anilin und Pyridin löst er sich schon in der Kälte leicht. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange gefärbt, beim Verdünnen mit Wasser fällt der Aldehyd in hellgelben, fast farblosen Flocken wieder aus. Er ist Oxydationsmitteln gegenüber recht beständig. — Zur Analyse wurde das zuerst aus Eisessig, dann aus Benzol umkrystallisierte Produkt verwendet.

0.1712 g Sbst.: 0.4810 g CO<sub>2</sub>, 0.0564 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (328). Ber. C 76.83, H 3.66.

Gef. » 76.63, » 3.66.

Das Oxim bildet gelb gefärbte, zwischen 202° und 206° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, die in der Siedehitze schwer von Alkohol, leicht von Eisessig und Xylol aufgenommen werden. Die Lösung in alkoholischer Kalilauge ist grün gefärbt und bleibt beim Verdünnen in Wasser klar.

0.1776 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 740 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N (343). Ber. N 4.08. Gef. N 4.14.

Das Phenylhydrazon schied sich auf Zusatz von Phenylhydrazin zur heißen, essigsäuren Lösung des Aldehyds in rotbraun gefärbten Nadeln aus, die bei 229° schmelzen.

0.1910 g Sbst.: 10.8 ccm N (21°, 774 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (418). Ber. N 6.70. Gef. N 6.68.

Es ist in Ligroin, Äther und Alkohol unlöslich, wird von heißem Eisessig gut mit gelber Farbe und von Benzol leicht aufgenommen. In Nitrobenzol, Anilin und Pyridin ist es schon bei gewöhnlicher Temperatur löslich.

### Anthrachinonyl-1-salicylsäure (Formel III).

Die Oxydation des Anthrachinonyl-1-salicylaldehydes mit Natriumbichromat verläuft sehr langsam und gibt geringe Ausbeuten. Zweckmäßiger benutzt man daher Chromsäure.

5 g Anthrachinonyl-salicylaldehyd, 100 ccm Eisessig und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und im Verlaufe von 5 Stunden allmählich 10–12 g Chromsäure hinzugefügt, wobei das Ausgangsmaterial allmählich in Lösung ging. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, die ausgeschiedenen gelben Flocken (3.5 g) abgesaugt, mit Alkali

ausgezogen und die gelbe Lösung mit Salzsäure ausgefällt. Es wurden 2.4 g bei 242° schmelzende Säure erhalten. Ein Teil des Ausgangsmaterials wurde durch den Überschuß von Chromsäure verbrannt, und ca.  $\frac{1}{3}$  verblieb in dem in Alkali unlöslichen Rückstand. Unter Berücksichtigung, daß 1 g des Ausgangsmaterials regeneriert wurde, betrug die Ausbeute 57.2% der Theorie.

Dieses Rohprodukt ist zur Umwandlung in Anthrachinon-xanthon rein genug. Analysenrein erhält man die Säure durch Umkrystallisieren aus Eisessig, wobei glänzende gelbe, bei 250° schmelzende Blättchen erhalten wurden.

0.2122 g Sbst.: 0.5697 g CO<sub>2</sub>, 0.0664 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (344). Ber. C 73.26, H 3.49.

Gef. » 73.22, » 3.48.

Die Säure ist in Äther und Ligroin unlöslich, wird in der Siedehitze von Alkohol, Benzol und Amylalkohol schwer, von Eisessig gut, von Nitrobenzol und Anilin leicht aufgenommen. Alkalien lösen sehr leicht mit gelber Farbe, während die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure orange gefärbt wird.

#### Anthrachinon-2.1-xanthon (Formel IV).

3.44 g Anthrachinonyl-salicylsäure (1 Mol.), 25 ccm frisch destilliertes Nitrobenzol und 2.1 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) wurden in einem mit kurzem Kühlrohr versehenen Kolben vorsichtig mit kleiner Flamme gelinde erwärmt. Die Säure geht dabei unter Salzsäure-Entwicklung mit brauner Farbe in Lösung. Dann wurde stärker bis auf die Siedetemperatur des Nitrobenzols erhitzt, wobei abermalige Entwicklung von Salzsäure stattfand und die Flüssigkeit eine dunkelgrüne Färbung annahm. Nach dem Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei. Das ausgeschiedene reine Anthrachinon-xanthon wurde abfiltriert und mit Alkohol ausgekocht. Ausbeute: 2.6 g = 80% der Theorie.

0.2064 g Sbst.: 0.5845 g CO<sub>2</sub>, 0.0581 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (326). Ber. C 77.30, H 3.07.

Gef. » 77.24, » 3.12.

Das Anthrachinon-xanthon<sup>1)</sup> bildet gelbglänzende, bei 365° (korr.) schmelzende Täfelchen. Es ist unlöslich in Äther, Ligroin, Aceton

<sup>1)</sup> Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik beschreibt in der vor kurzem veröffentlichten Patentanmeldung B. 62 631, IV/120 die Gewinnung der gleichen Substanz aus der Phenyläther-1-oxyanthrachinon-1-carbonsäure. Für die Gewinnung dieser Säure diente die von F. Ullmann & M. Zlokasoff (B. 38, 2111 [1905]) aufgefundene Methode. Hr. Inanendra L. Dasgupta hat das isomere Anthrachinon-2.3-xanthon aus der 2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure hergestellt. Über die Gewinnung dieser Säure aus 2-Chlor-3-methyl-anthrachinon soll in Bälde berichtet werden.

und Alkohol. In heißem Amylalkohol, Eisessig und Benzol löst es sich außerordentlich schwer, leichter in Toluol und Xylol mit gelber Farbe. Von heißem Nitrobenzol, Anilin und Pyridin wird es sehr gut aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten der Lösungen wieder aus. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb gefärbt.

Es gibt mit Natronlauge und Hydrosulfit eine blauviolette Küpe, aus der Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen ganz schwach hellgelb werden.

Das für die folgenden Versuche nötige 2-Oxy-anthracen wurde nach den Angaben von C. Liebermann<sup>1)</sup> gewonnen, unter Berücksichtigung der von Lagodzinski<sup>2)</sup> angebrachten Modifikation. Für das aus Alkohol und Toluol umkrystallisierte 2-Oxy-anthracen beobachteten wir einen Zersetzungspunkt von 254—258°. Für unsere Versuche diente aber meistens das Rohprodukt.

#### 2.2'-Dioxy-1.1'-dianthracyl-methan (Formel VI).

Die Herstellung dieser Verbindung gelingt sowohl in essigsaurer als auch in alkalischer Lösung. Jedoch ist die erste Methode vorzuziehen, weil sie ein leichter filtrierbares Produkt liefert.

a) 10 g rohes  $\beta$ -Anthrol wurden in 70 ccm Eisessig, 70 ccm Alkohol heiß gelöst, erst mit 5 Tropfen rauchender Salzsäure und dann bei 60° mit 15 ccm einer konzentrierten wäßrigen Formaldehydlösung versetzt. Die Lösung wurde so lange auf dem Wasserbade unter Schütteln auf 70° erwärmt, bis die Ausscheidung der Krystalle begann. Dann wurde der Kolben sofort entfernt und der Krystallisation überlassen.

Das in gelb bis braun gefärbten Nadeln ausgeschiedene Kondensationsprodukt wurde filtriert und mit Alkohol gewaschen. Es schmilzt bei 237° unter Zersetzung. Die Ausbeute betrug 5.5 g, d. s. 53.4% der Theorie. Bei Anwendung von reinem  $\beta$ -Anthrol stieg die Ausbeute auf 7.5 g, d. s. 72.6% der Theorie.

b) Es wurden 2 g rohes  $\beta$ -Anthrol und 0.5 g Kali mit 70 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und nach erfolgter Lösung mit 3 ccm einer konzentrierten Formaldehydlösung versetzt. Das schwer lösliche Kaliumsalz des Dioxy-dianthracyl-methans schied sich dabei sofort in glänzenden Schuppen ab, die nach dem Erkalten filtriert und mit verdünnter Säure erwärmt wurden. Ausbeute: 1.1 g = 53.4% der Theorie.

Aus Xylol läßt sich die Substanz leicht umkrystallisieren und scheidet sich daraus in kleinen, gelben, glänzenden Nadeln wieder aus, die bei 240—242° (korr.) unter Gasentwicklung schmelzen.

<sup>1)</sup> B. 12, 589 [1879].

<sup>2)</sup> A. 342, 68 [1905].

0.1096 g Sbst.: 0.3492 g CO<sub>2</sub>, 0.0511 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (400). Ber. C 87.00, H 5.00.  
 Gef. » 86.89, » 5.18.

Das Dioxy-dianthracyl-methan ist in Ligroin unlöslich, wird in der Siedehitze schwer von Äther, Aceton und Alkohol, gut von Toluol und Eisessig mit gelber Farbe aufgenommen, in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin löst es sich schon in der Kälte. Konzentrierte Schwefelsäure wird braunrot gefärbt, alkoholisches Kali löst in der Kälte mit gelber Farbe sehr leicht auf.

Beim Erwärmen unter Rückfluß von 5 g Dioxy-dianthracyl-methan mit 35 ccm Essigsäureanhydrid trat alsbald Lösung ein und beim Erkalten schied sich das fast völlig reine Diacetylderivat in schwach bräunlichen Nadeln (5.8 g) ab, die nach dem Umlösen aus Eisessig hübsche rhombische, bei 232° (korr.) schmelzende Krystalle geben.

0.1832 g Sbst.: 0.5489 g CO<sub>2</sub>, 0.0820 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (484). Ber. C 81.82, H 4.96.  
 Gef. » 81.71, » 4.97.

Das Di-[acetyl-oxy]-dianthracylmethan ist in Äther, Ligroin und Alkohol unlöslich, wird von Aceton, Amylalkohol, Eisessig und Benzol in der Wärme gut aufgenommen.

*ms*-Methyl-1.2, 1'.2'-dianthracen-xanthen (Formel IX).

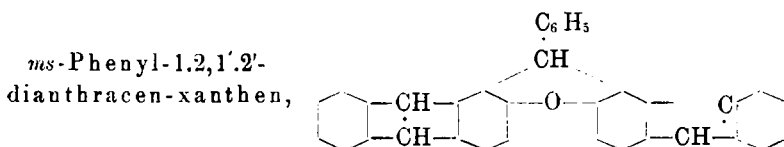
10 g rohes  $\beta$ -Anthrol wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und bei 45–50° mit 5–10 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 10 ccm Acetaldehyd versetzt. Sofort begann die Ausscheidung von hellbis dunkelbraun gefärbten Krystallen. Nach 10-stündigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Eisessig, dann mit Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet. Ausbeute: 4.8 g, d. s. 47% der Theorie. Das Rohprodukt besteht aus braun gefärbten Nadeln, die bei 266° schmelzen. Aus Benzol krystallisiert es in etwas gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 274° (korr.).

0.1522 g Sbst.: 0.5065 g CO<sub>2</sub>, 0.0699 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O (396). Ber. C 90.91, H 5.05.  
 Gef. » 90.76, » 5.10.

Äther und Ligroin lösen die Substanz nicht, Aceton, heißer Amylalkohol und Eisessig schwer. In Alkohol ist es spurenweise, in Essigsäure dagegen gut löslich, noch besser löst Benzol und Toluol. Die Lösungen fluorescieren blau. Nitrobenzol und Anilin lösen den Körper spielend leicht, Pyridin schon in der Kälte.

Beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure tritt zunächst keine Lösung ein, erst bei längerem Stehen oder rascher beim Schütteln löst sich der Körper allmählich blaurot mit leuchtend roter Fluorescenz; auf Zusatz von Wasser wird die Lösung rotviolett. Ver-

setzt man seine essigsaurer Suspension bei Siedehitze mit Braunstein oder Bleisuperoxyd, so färbt sich die Lösung kornblumenblau.



5 g rohes  $\beta$ -Anthrol wurden in 125 ccm Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen auf 50° mit 5–10 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 15 ccm Benzaldehyd versetzt. Zunächst findet keine Ausscheidung statt, erwärmt man aber die Reaktionsflüssigkeit vorsichtig auf dem Wasserbade auf 80°, so beginnt gewöhnlich die Krystallabscheidung. Nach längerem Stehen (ca. 10 Stunden) wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Eisessig, dann mit Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet. Ausbeute: 3 g = 51% der Theorie. Bei Anwendung von reinem umkrystallisiertem  $\beta$ -Anthrol stieg die Ausbeute auf 4.4 g, d. s. 74.6% der Theorie.

Das Rohprodukt besteht aus grau gefärbten Nadeln und schmilzt zwischen 263–268°. Aus Benzol umkrystallisiert, scheidet sich der Körper nach längerem Stehen in derben, gelblich gefärbten rhombischen Krystallen aus, die bei 278° (korr.) schmelzen und ein Mol. Krystallbenzol enthalten.

0.1884 g Sbst. verloren bei 150° getrocknet 0.0272 g.

$C_{33}H_{22}O + C_6H_6$  (536). Ber. Benzol 14.55. Gef. Benzol 14.44.

Für die Analyse wurde die bei 150° getrocknete Substanz verwendet.

0.1156 g Sbst.: 0.3880 g  $CO_2$ , 0.0508 g  $H_2O$ .

$C_{35}H_{22}O$  (458). Ber. C 91.70, H 4.80.

Gef. > 91.54, » 4.88.

Das Phenyl-dianthracen-xanthen ist in Äther und Ligroin unlöslich. Alkohol löst es spurenweise, Amylalkohol und Eisessig sehr schwer. Aceton, Benzol und Toluol lösen gut mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz. Anilin löst leicht in der Wärme, Nitrobenzol und Pyridin schon in der Kälte. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper zunächst nicht, beim Stehen oder Schütteln findet allmählich eine Lösung statt, und die Flüssigkeit wird blaurot mit leuchtend roter Fluorescenz. Oxydiert man das Phenyl-dianthracen-xanthen in essigsaurer Suspension mit Braunstein oder Bleisuperoxyd, so tritt unter Blaufärbung Lösung ein.

1,2,1'.2'-Dianthracen-xanthen (Formel VII).

Für die Gewinnung dieses Xantherivates eignet sich sehr gut die von W. Wolff<sup>1)</sup> für die Herstellung von Dinaphthoxanthen angegebene Methode.

<sup>1)</sup> B. 26, 84 [1893].



1.5 g Dioxy-dianthracylmethan wurden mit 1 g Phosphoroxychlorid und 50 ccm Xylol am Rückflußkühler vorsichtig unter Schütteln über kleiner Flamme 5—10 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Unter lebhafter Salzsäuregas-Entwicklung färbte sich die Mischung grün und gleichzeitig fand eine krystallinische Ausscheidung statt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit alkoholischer Natronlauge ausgekocht, abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1.2 g = 83.8% der Theorie.

Das sehr reine Rohprodukt ist schwach grün gefärbt und besteht aus seidenglänzenden kleinen Nadeln, die bei 308° schmelzen. Aus Xylol erhält man verfilzte, gelbe Nadeln vom Schmp. 322—323° (korr.).

0.1523 g Sbst.: 0.5080 g CO<sub>2</sub>, 0.0663 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>18</sub>O (382). Ber. C 91.10, H 4.71.

Gef. » 90.97, » 4.83.

Das Dianthracen-xanthen ist in Äther, Ligroin und Alkohol unlöslich. Aceton, Amylalkohol und Eisessig lösen es schwer. In Benzol und Toluol ist es in der Siedehitze mit gelber Farbe und bläulicher Fluorescenz leicht, in Anilin und Pyridin spielend leicht löslich. Nitrobenzol dagegen nimmt es schon in der Kälte auf.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Dianthracen-xanthen zunächst mit blaugrüner Farbe, nach längerem Stehen wird die Lösung blaurot mit leuchtend roter Fluorescenz. Versetzt man seine essigsaure Suspension in der Siedehitze mit Braunstein oder Bleisuperoxyd, so wird die Lösung kornblumenblau.

#### 1.2,1'2'-Dianthracen-acridin (Formel X).

Behandelt man das Dioxy-dianthracylmethan bei 220° unter Druck mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht wohl zuerst das Dianthracen-hydracridin, das sich bei der hohen Temperatur leicht zu dem obigen Acridinderivat oxydiert.

1 g Dioxy-dianthracylmethan (Rohprodukt) wurden mit 12 ccm konzentrierter Ammoniaklösung 8—10 Stunden lang unter Druck auf 215—225° erhitzt. Das braune mit goldgelben Blättchen durchsetzte Reaktionsprodukt (0.93 g) wurde zur Entfernung des unveränderten Dioxy-dianthracen-methans mit wenig alkoholischer Natronlauge ausgekocht, heiß abfiltriert, erst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen.

Das so gereinigte Dianthracen-acridin (0.7 g = 73.9 % der Theorie) stellt ein braun gefärbtes Pulver dar, das gegen 300° schmilzt. Aus Anilin krystallisiert es in glänzenden, braungelben Nadeln, die bei 348—349° (korr.) schmelzen.

0.1506 g Sbst.: 0.5064 g CO<sub>2</sub>, 0.0624 g H<sub>2</sub>O. — 0.1582 g Sbst.: 5.05 ccm N (20°, 774 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>17</sub>N (379). Ber. C 91.82, H 4.49, N 3.69.

Gef. » 91.71, » 4.60, » 3.79.

Es ist in Äther und Ligroin unlöslich, Aceton und Alkohol lösen sehr geringe Mengen mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz. Amylalkohol löst schwer, Benzol, Toluol und Xylol der Reihenfolge nach leichter mit blauer Fluorescenz. In Eisessig ist es mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz gut löslich. Nitrobenzol löst es schon in der Kälte. Von heißem Anilin wird es sehr gut aufgenommen, in Pyridin löst es sich mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz, und die gleiche Farbe zeigt die stark grün fluorescierende Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.

Die Lösung des Dianthracen-acridins in Eisessig gibt mit Kaliumbichromat, Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Überchlorsäure und Pikrinsäure unlösliche, braunrot bis tiefrot gefärbte krystallinische Niederschläge. Das Pikrat besteht aus schönen, glänzenden, scharlachrot gefärbten kleinen Nadeln.

#### 1.2,1'.2'-Dianthrachinon-acridin (Formel XI).

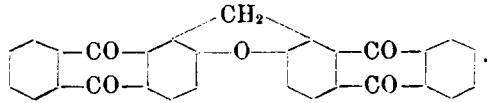
1 g Dianthracen-acridin wurde mit 25 ccm Eisessig am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und zu dieser Suspension innerhalb 2 Stunden allmählich 5—6 g Chromsäure eingetragen. Dann wurde das in heißem Eisessig unlösliche Reaktionsprodukt abgesaugt, erst mit heißem Eisessig, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Es ist ein braun gefärbtes Pulver, das selbst bei 440° noch nicht schmilzt. Ausbeute: 0.8 g = 69.1 % der Theorie. Aus Nitrobenzol, worin es sehr schwer löslich ist, krystallisiert es in orange gefärbten, metallisch glänzenden kleinen Nadeln.

0.1491 g Sbst.: 0.4332 g CO<sub>2</sub>, 0.0420 g H<sub>2</sub>O. — 0.1610 g Sbst.: 4.4 ccm N (20°, 767 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N (439). Ber. C 79.27, H 2.96, N 3.19.

Gef. » 79.24, » 3.13, » 3.21.

Das Dianthrachinon-acridin ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Pyridin löst sehr schwer, in Anilin und Nitrobenzol ist es in der Siedehitze etwas leichter löslich und scheidet sich beim Abkühlen in orangen, verfilzten Nadeln aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Gibt man zu seiner heißen Nitrobenzollösung Überchlorsäure, Pikrinsäure oder Dimethylsulfat, so färben sich die Lösungen rot. Das Dianthrachinon-acridin gibt mit Hydro-sulfit eine schöne, tief kornblumenblau gefärbte Küpe. Baumwolle wird daraus in schwarzblauen Tönen angefärbt, die beim Verhängen in ein mageres Rot übergehen.

1.2,1'.2'-Dianthra-  
chinon-xanthen,

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung vorstehender Verbindung diente das Di-[acet-oxy]-dianthracyl-methan, das bei der Oxydation Di-[acet-oxy]-dianthrachinonyl-methan gibt und nicht das eigentlich zu erwartende Di-[acet-oxy]-dianthrachinonyl-ke-ton. Die Acetverbindung lieferte schließlich durch Erhitzen mit Acetamid das gesuchte Dianthrachinonxanthen.

### 2.2'-Di-[acetyl-oxy]-1.1'-dianthrachinonyl-methan.

5 g fein gepulvertes Diacetyloxydianthracyl-methan wurden mit 80 ccm Eisessig am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und innerhalb 2 Stunden allmählich mit insgesamt 10 g Chromsäure versetzt. Das Ausgangsmaterial, das sich zunächst nicht löste, ging beim Eintragen des Oxydationsmittels sofort in Lösung. Gegen Schluß der Reaktion schied sich das Oxydationsprodukt in Krystallen ab. Nach 10-stündigem Stehen wurde filtriert, erst mit Eisessig und dann mit Alkohol gewaschen (3.8 g = 67.6% der Theorie).

Das Rohprodukt ist sehr rein und besteht aus blaßgelben Nadeln, die bei 245° (korr.) schmelzen. Nach dem Umlösen aus Eisessig erhöht sich der Schmelzpunkt auf 246° (korr.).

0.1524 g Sbst.: 0.4062 g CO<sub>2</sub>, 0.0510 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (544). Ber. C 72.79, H 3.67.

Gef. » 72.69, » 3.72.

Die Substanz ist unlöslich in Äther und Ligroin, wird schwer von Alkohol, gut von Toluol und Eisessig in der Siedehitze aufgenommen.

Beim Erwärmen vorstehender Verbindung mit Alkohol und wenig Kalilauge färben sich die Nadeln rot, und sobald eine gezogene Probe sich beim Verdünnen mit Wasser klar löst, wird mit Essigsäure neutralisiert und das Dioxy-dianthrachinonyl-methan (0.8 g = 94.6% der Theorie) abgesaugt. Aus Nitrobenzol krystallisiert es in kanariengelb gefärbten Täfelchen, die sich zwischen 290—315° unter Aufschäumen schwärzen und nach dem vorübergehenden Schmelzen sofort wieder fest werden, wobei sich wahrscheinlich Dianthrachinon-xanthen gebildet hat.

0.1654 g Sbst.: 0.4579 g CO<sub>2</sub>, 0.0524 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (460). Ber. C 75.65, H 3.48.

Gef. » 75.53, » 3.52.

Das Dioxy-dianthrachinonyl-methan ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Anilin und Nitrobenzol lösen es da-

gegen in der Wärme sehr gut. Von Pyridin wird es schon in der Kälte mit gelber Farbe aufgenommen. Natronlauge und Kalilauge lösen leicht mit blutroter Farbe, Ammoniak schwer.

Für die Herstellung des Dianthrachinon-xanthen wurden 12 g Acetamid mit 1.5 g Diacetyloxy-dianthrachinonylmethan während 5–10 Minuten über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die gelbe Schmelze mit Alkohol aufgeköcht, filtriert und Spuren von Ausgangsmaterial durch Behandeln mit heißem alkoholischem Kali entfernt. Die Ausbeute betrug 1 g = 80% der Theorie.

Aus Nitrobenzol krystallisiert die Substanz in gelb gefärbten mikroskopischen Nadeln, die bei 425° noch nicht schmelzen.

0.1654 g Sbst.: 0.4767 g CO<sub>2</sub>, 0.0479 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (442). Ber. C 78.73, H 3.17.

Gef. » 78.60, » 3.22.

Das Dianthrachinon-xanthen ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Selbst siedendes Pyridin löst sehr schwer. Heißes Anilin und Nitrobenzol nehmen dagegen reichliche Mengen auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit kirschroter Farbe, die beim Erwärmen in grün übergeht.

Das Dianthrachinon-xanthen geht mit Hydrosulfit sehr schwer mit brauner Farbe in Lösung, Baumwolle wird daraus in schwach gelben Tönen angefärbt.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Suspension geht es über in

#### 1.2, 1'.2'-Dianthrachinon-xanthon (Formel VIII).

Diese Substanz wird aber zweckmäßiger aus dem Methyl-dianthracen-xanthen gewonnen.

5 g *ms*-Methyl-dianthracen-xanthen wurden mit 100 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und innerhalb 3 Stunden allmählich portionsweise ca. 25 g fester Chromsäure eingetragen. Dann wurde das in heißem Eisessig unlösliche Reaktionsprodukt heiß abgesaugt, mit Eisessig gut ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute: 4.5 g = 78% der Theorie.

Bei der Oxydation des Dianthracen-xanthen wurde in derselben Weise verfahren, nur die 4-fache Menge Chromsäure benutzt. Die Ausbeute betrug 58.7% der Theorie.

Die nach beiden Methoden gewonnenen Produkte sind rein und völlig identisch.

Aus Nitrobenzol erhält man lange, metallisch glänzende, goldgelbe Blättchen vom Schmp. 425°.

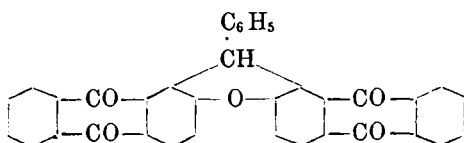
0.1643 g Sbst.: 0.4586 g CO<sub>2</sub>, 0.0418 g H<sub>2</sub>O. — 0.1353 g<sup>1)</sup> Sbst.: 0.3782 g CO<sub>2</sub>, 0.0342 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub> (456). Ber. C 76.31, H 2.63.  
Gef. » 76.12, 76.23, » 2.83, 2.81.

Die gebräuchlichen Lösungsmittel lösen das Dianthrachinon-xanthon nicht auf. Dagegen wird es in der Siedehitze von Pyridin gut, leicht von Nitrobenzol und Anilin gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit braungelber, rauchende Schwefelsäure mit oranger Farbe.

Mit Hydrosulfit verküpt er sich sehr leicht, sogar große Krystalle gehen sofort in Lösung unter Bildung einer kornblumenblau gefärbten Küpe. Baumwolle wird mit dunkelblauer Farbe angefärbt, die Färbung wird aber beim Verhängen violett, dann mißfarbig, schließlich hellgelb.

*ms*-Phenyl-1.2, 1'.2'-  
dianthrachinon-  
xanthen,



Bei der Oxydation des *ms*-Phenyl-1.2, 1'.2'-dianthrachinon-xanthen mit stark überschüssiger Chromsäure in Eisessig konnte nur das *ms*-Phenyl-1.2, 1'.2'-dianthrachinon-xanthen isoliert werden. Wir haben natürlich nach dem entsprechenden Hydrol gefahndet und auch zahlreiche Versuche unter Verwendung von wechselnden Chromsäuremengen ausgeführt, bekamen aber bei der Analyse immer Zahlen, die gut auf vorstehende Substanz stimmten. Bei der Oxydation wird wohl zuerst der Anthracenkern angegriffen und dasgebildete Anthrachinonderivat ist dann Oxydationsmitteln gegenüber beständig.

1.5 g *ms*-Phenyl-1.2, 1'.2'-dianthrachinon-xanthen wurden mit 25 ccm Eisessig am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und innerhalb 2 Stunden allmählich mit insgesamt 7.5—8.5 g fester Chromsäure versetzt. Sofort nach dem Eintragen der ersten Portion des Oxydationsmittels geht das Ausgangsmaterial mit dunkelblauer Farbe vorübergehend in Lösung, und vor dem Zusatz der Gesamtmenge der Chromsäure schied sich das *ms*-Phenyl-1.2, 1'.2'-dianthrachinon-xanthen in Form eines körnigen, in heißem Eisessig unlöslichen Niederschlages aus. Dann wurde heiß abgesaugt und mit heißem Eisessig gewaschen. Ausbeute: 0.9 g = ca. 54 % der Theorie. Schmp. 375—378°.

Das Rohprodukt stellt ein gelbes Pulver vor, das aus Nitrobenzol in schönen, gelben Täfelchen krystallisiert, die bei 378° schmelzen.

<sup>1)</sup> Aus Dianthrachinon-xanthen hergestellt.

0.1526 g Sbst.: 0.4525 g CO<sub>2</sub>, 0.0498 g H<sub>2</sub>O. — 0.1864 g Sbst.: 0.5518 g CO<sub>2</sub>, 0.0581 g H<sub>2</sub>O. — 0.1434 g Sbst.: 0.4251 g CO<sub>2</sub>, 0.0458 g H<sub>2</sub>O. — 0.1459 g Sbst.: 0.4335 g CO<sub>2</sub>, 0.0454 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (534). Ber. C 78.65,

H 3.37.

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (518). » 81.08,

» 3.48.

Gef. » 80.87, 80.74, 80.85, 81.03, » 3.62, 3.46, 3.55, 3.46.

Das Phenyl-dianthrachinon-xanthen ist in Äther, Aceton, Alkohol und Ligroin unlöslich, in heißem Amylalkohol und Eisessig spurenweise löslich. Benzol löst es außerordentlich schwer, Toluol leichter, heißes Xylol löst gut mit gelber Farbe, und von heißem Nitrobenzol, Anilin und Pyridin wird es sehr leicht aufgenommen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe.

Mit Hydrosulfit entsteht eine braunrote Küpe.

### 282. Helmuth Scheibler: Über die gegenseitigen genetischen Beziehungen der optisch-aktiven Formen von $\beta$ , $\beta'$ -Iminodibuttersäure und $\beta$ -Aminobuttersäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Juli 1912.)

Wie Engel gefunden hat, entsteht beim Erhitzen von Crotonsäure mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak die  $\beta$ -Aminobuttersäure. Ein weiteres Reaktionsprodukt wurde von G. Stadnikoff<sup>1)</sup> aufgefunden: die  $\beta$ ,  $\beta'$ -Imino-dibuttersäure. Er erhielt diese neben  $\beta$ -Aminobuttersäure durch Einwirkung von nur 4 und besser noch von nur 2 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Crotonsäure. Aber selbst bei Anwendung eines großen Ammoniaküberschusses unter den von T. Curtius<sup>2)</sup> angegebenen Arbeitsbedingungen entsteht, wie E. Fischer und ich<sup>3)</sup> gefunden haben, neben der  $\beta$ -Aminobuttersäure eine erhebliche Menge der von Stadnikoff entdeckten Iminosäure. E. Fischer und ich beobachteten aber, daß die Ausbeute an Aminosäure bei gleicher Temperatur und Konzentration des angewandten Ammoniaks auf Kosten der Iminosäure stieg, wenn die Reaktionsdauer verlängert wurde. Diese Angaben kann ich jetzt noch so weit ergänzen, daß eine fast vollständige Umwandlung der Crotonsäure in  $\beta$ -Aminobuttersäure dadurch zu erzielen ist, daß man nach längerem Erhitzen mit Ammoniak den Versuch unterbricht, die gebildete Amino-

<sup>1)</sup> B. 44, 46 [1911].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 70, 204 [1904].

<sup>3)</sup> A. 383, 339 [1911].