

schreibt, wird die Konstitution der blauen Überchromsäure am

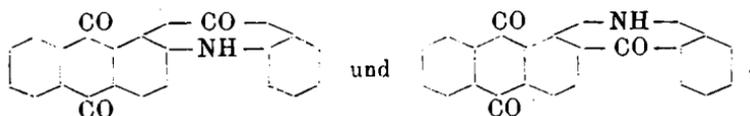
besten durch die Formel $\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \text{Cr} \begin{array}{c} \text{OOH} \\ \text{OOH} \\ \text{OOH} \end{array}$ ausgedrückt.

84. Fritz Ullmann und Inanendra Chandra Dasgupta: Über 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure.

[Mitteilungen aus dem Technischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. Februar 1914.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit den HHrn. P. Ochsner und M. Sone¹⁾ die beiden isomeren Anthrachinon-1.2- und -2.1-acridone²⁾,



hergestellt. Hiervon erwies sich das vom 1-Amino-anthrachinon sich ableitende Anthrachinon-2.1-acridon als wertvolle Muttersubstanz für die Herstellung von roten bis violetten Küpenfarben, während die isomere Verbindung nur geringe Affinität zur Baumwollfaser in Form ihrer Leukoverbindung besitzt; die damit erzielten orangen Färbungen sind zudem außerordentlich alkaliempfindlich. Dasselbe Verhältnis findet sich, wie F. Ullmann und E. Knecht³⁾ gezeigt haben, in der Anthrachinon-thioxanthon-Reihe wieder, indem auch hier diejenigen Produkte als Küpenfarbstoffe Interesse haben, bei denen der Schwefel in der 1-Stellung sich befindet und den Anthrachinon-2.1-acridonen also analog konstituiert sind.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, das noch fehlende Anthrachinon-2.3-acridon, die sogenannte *lin.* Verbindung, herzustellen

¹⁾ A. 330, 340; 331, 6 [1911].

²⁾ Diese Verbindungen wären korrekter als Phthalyl-acridone zu bezeichnen, da in dem Namen Anthrachinon-acridon der mittlere Benzolkern der Substanzen zweimal ausgedrückt wird. Das Gleiche gilt für die weiter unten beschriebenen Körper »Anthrachinon-naphthacridon«, »Anthrachinon-xanthon« usw. Doch sind, damit Mißverständnisse vermieden bleiben, im Folgenden die bereits in die Literatur übergegangenen Namen »Anthrachinon-acridon« usw. beibehalten worden.

³⁾ B. 44, 3125 [1911].

und daran anschließend ganz allgemein die linearen ringförmigen Anthrachinon-Derivate zu untersuchen. Zu diesem Zwecke mußte vor allem eine Methode ausgearbeitet werden, um die als Ausgangsmaterial für derartige Untersuchungen notwendige 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure auf einfache Weise herzustellen.

G. Heller und K. Schülke¹⁾ haben in ihrer schönen Arbeit über die Friedel-Craftssche Reaktion aus *o*-Chlor-toluol und Phthalsäure-anhydrid eine *o*-Chlortoluyl-*o*-benzoesäure hergestellt, welche in bekannter Weise in ein Chlor-methyl-anthrachinon umgewandelt wurde, das dann durch Oxydation mit Salpetersäure unter Druck bei 210° eine β -Chlor-anthrachinon-carbonsäure lieferte. Da die genannten Autoren die Frage nach der Konstitution des erhaltenen Chlor-methyl-anthrachinons unentschieden ließen, so war naturgemäß auch die Konstitution der daraus hergestellten Chlor-anthrachinon-carbonsäure nicht sicher. Wir haben nun vor allen Dingen das bei der Kondensation von *o*-Chlortoluyl-*o*-benzoesäure entstehende Chlor-methyl-anthrachinon eingehend untersucht und festgestellt, daß es aus einem Gemisch von 2 Substanzen besteht, und zwar ist darin vorwiegend das 2-Methyl-3-chlor-anthrachinon enthalten, und daneben findet sich eine leicht lösliche isomere Verbindung, die höchstwahrscheinlich als 1-Methyl-2-chlor-anthrachinon anzusprechen ist. Der Nachweis, daß dem Hauptprodukt obige Konstitution zukommt, wurde dadurch erbracht, daß wir das Chlor-methyl-anthrachinon in die entsprechende Chlor-anthrachinon-carbonsäure verwandelten. Diese Säure wurde mit Anilin in eine Anilino-anthrachinon-carbonsäure übergeführt und daraus schließlich durch Abspaltung von Wasser ein Anthrachinon-acridon hergestellt, das sich als verschieden erwies von dem von F. Ullmann und M. Sone hergestellten Anthrachinon-1.2-acridon.

Was die Überführung des Chlor-methyl-anthrachinons in die entsprechende Carbonsäure anbetrifft, so war die Oxydation mit Salpetersäure unter Druck für die Gewinnung größerer Substanzmengen selbstverständlich ausgeschlossen. Wir haben daher eine große Anzahl von Versuchen angestellt, um die Methylgruppe zur Carboxylgruppe unter Verwendung von offenen Gefäßen zu oxydieren.

Natriumbichromat sowie Kaliumpermanganat und Essigsäure greifen das Chlor-methyl-anthrachinon nicht an. Braunstein und Schwefelsäure geben nur unbefriedigende Ausbeute, und Schwefelsäure-monohydrat wirkt in anderer Weise oxydierend und bildet Oxyderivate. Die von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik in ihrem D. R.-P. 250742 für ähnliche Oxydationen angewendete salpetrige Säure lieferte zwar Chlor-anthrachinon-carbonsäure, jedoch betrug

¹⁾ B. 41, 3636 [1908].

die Ausbeute nur 27% d. Th. Bessere Resultate als die direkte Oxydation lieferten dagegen die indirekten Methoden. Durch Einwirkung von Chlor auf Chlor-methyl-anthrachinon bei erhöhter Temperatur wird letzteres in der Seitenkette chloriert, und beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure konnte neben Chlor-anthrachinon-aldehyd auch Chlor-anthrachinon-carbonsäure aus dem Reaktionsprodukt isoliert werden. Bei der Verfolgung dieser Reaktion zeigte es sich, daß die Umsetzung am besten unter Verwendung von *m*-Chlor-nitro-benzol und unter Zusatz von Phosphorpentachlorid als Katalysator vor sich geht, jedoch muß das Einleiten von Chlor bei 200–220° außerordentlich lange fortgesetzt werden, damit schließlich die gesuchte Säure in einer Ausbeute von 78% d. Th. erhalten wird¹⁾.

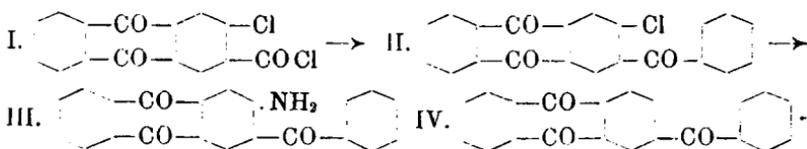
Es gelang uns jedoch, die Ausbeute zu einer fast quantitativen zu gestalten unter Benutzung der folgenden Methode:

Wir stellten aus dem Chlor-methyl-anthrachinon durch Behandeln mit Brom in Nitrobenzol-Lösung 3- ω -Dibrommethyl-2-anthrachinon her, das beim Verseifen 2-Chlor-anthrachinon-3-aldehyd lieferte. Dieser Aldehyd läßt sich nun durch Natriumbichromat in essigsaurer Lösung quantitativ zur entsprechenden Carbonsäure oxydieren. Ein Gehalt des 3-Dibrommethyl-2-chlor-anthrachinons an ω -Brommethyl-Verbindung stört bei dieser Reaktion nicht, da letztere bei der Verseifung den entsprechenden Alkohol liefert, der natürlich ebenso leicht wie der Aldehyd zur Carbonsäure oxydiert wird. Die auf diese Weise leicht zugängliche 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure wurde nun eingehend untersucht. Neben dem bereits erwähnten Anthrachinon-2,3-acridon wurde unter Verwendung von 1-Amino-anthrachinon das Dianthrachinonyl-acridon hergestellt, das sich aber, ebenso wie die andern, vom 2-Amino-anthrachinon sich ableitenden Acridone, als höchst alkali-empfindlich erwies. Des ferneren diente diese Säure auch für die Gewinnung von Anthrachinon-fluorenon, und zwar wurde für die Herstellung dieser Verbindung aus dem Säurechlorid zuerst 2-Chlor-3-benzoyl-anthrachinon (II) hergestellt und dieses dann entweder mit Ammoniak oder mittels der von F. Ullmann und O. Fodor²⁾ angegebenen Methode mittels Toluolsulfamids in 2-Amino-3-benzoyl-anthrachinon (III) verwandelt. Diese Verbindung schließlich lieferte nach der von Graebe und Ullmann³⁾ zuerst angegebenen Reaktion, nämlich durch Verkochung der entsprechenden Diazoniumverbindung in vorzüglicher

¹⁾ Außerordentlich charakteristisch ist hierbei die Wirkung des Phosphorpentachlorides, denn ohne Zusatz dieses Katalysators wurden bei völlig gleichbleibenden Reaktionsbedingungen nur 18% Chlor-anthrachinon-carbonsäure neben 40% Chlor-anthrachinon-aldehyd bei der Verseifung des Reaktionsproduktes gewonnen.

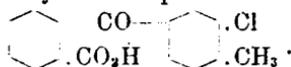
²⁾ A. 380, 317 [1911]. ³⁾ A. 291, 15 [1896].

Ausbeute das Anthrachinon-2.3-fluorenon (Phthalyl-2.3-fluorenon) (IV), das Baumwolle in schwach gelben Tönen anfärbt.



Experimenteller Teil.

3-Chlor-4-methyl-benzophenon-2'-carbonsäure,



Diese Säure wurde im wesentlichen nach den Angaben von G. Heller und K. Schülke¹⁾ hergestellt, welche die Reaktion bei relativ niedriger Temperatur und innerhalb 9 Stunden vor sich gehen ließen und dabei eine Ausbeute von 67 % erhielten. Läßt man dagegen die Umsetzung bei 90° erfolgen, so ist die Kondensation in 3—4 Stunden zu Ende, und die Ausbeute beträgt 93.3 % der Theorie.

In einem $\frac{1}{2}$ l-Kolben wurden rückfließend 100 g *o*-Chlortoluol und 37 g Phthalsäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung erhitzt und unter Schütteln erkalten gelassen. Bei Zimmertemperatur fügte man ziemlich rasch 75 g Aluminiumchlorid hinzu, und verschloß den Kolben mit einem Korken, der einen Rührer und ein am Ende capillar ausgezogenes Glasrohr trägt. Die Masse wird dann kräftig umgerührt. Anfangs erwärmte sich die Mischung ein wenig unter starker Salzsäure-Entwicklung und färbte sich orangerot. Wenn der Salzsäurestrom schwächer wurde, tauchte man den Kolben in ein auf ca. 40° vorgewärmtes Wasserbad ein und erhitze derart, daß man nach ca. 20 Minuten die Temperatur von 75° erreichte, wobei eine fast klare Lösung erhalten wurde, was aber nur bei sehr kräftigem Turbinieren der Fall war. Bei 80—85° wurde die Lösung plötzlich trübe und etwas dickflüssig, um im nächsten Augenblick zu einer festen Masse zu erstarren, so daß der Rührer aufhörte zu arbeiten. Die Masse wurde hierauf noch 3 Stunden bei ca 90° gehalten und nach dem Erkalten mit Eis zersetzt. Nach Hinzugabe von ca. 20 ccm konzentrierter Salzsäure wurde das überschüssige *o*-Chlortoluol mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand nach dem Erkalten filtriert, der feuchte Rückstand in den Kolben zurückgegeben, 15 g Soda hinzugefügt und die Säure durch Einleiten von Dampf aufgelöst. Die mit Wasser verdünnte Masse wurde filtriert, der hinterbleibende Rückstand mit Salzsäure aufgeköcht, nochmals filtriert, gut ausgewaschen und abermals mit Soda und Wasserdampf behandelt, wobei nur sehr geringe Mengen (ca. 1 g) Harz zurückblieben. Aus den vereinigten alkalischen Lösungen schied sich mit Salzsäure die *o*-Chlor-methyl-benzophenon-carbonsäure erst ölig aus, die aber nach kurzem

¹⁾ B. 41, 3627 [1908].

Erwärmen auf dem Wasserbade krystallinisch wurde. Die Ausbeute betrug 64 g = 93.3 % der Theorie vom Schmp. 183—184°.

Die Säure gibt mit Barytwasser ein in kaltem Wasser schwer lösliches Bariumsals. Für die Analyse wurde es aus heißem Wasser umkrystallisiert und bei 120° getrocknet.

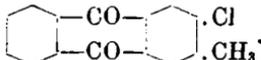
0.3744 g Sbst.: 0.1276 g BaSO₄.

(C₁₅H₁₀O₃Cl)₂Ba (684.45). Ber. Ba 20.07. Gef. Ba 20.06.

Die nach den Angaben von G. Heller und K. Schülke mittels Kaliumpermanganats daraus gewonnene Chlor-benzophenon-dicarbonsäure gibt mit Baryt ein in Wasser leicht lösliches Salz; die wäßrige Lösung wird beim Eindampfen sirupartig und erstarrt beim Erkalten zu einer glasartigen Masse. Aus der konzentrierten Lösung fällt das Bariumsals mit Alkohol aus. Das bei 120° getrocknete Salz gab folgende Zahlen:

0.2084 g Sbst.: 0.1080 g BaSO₄.

C₁₅H₇O₃ClBa (439.82). Ber. Ba 31.2. Gef. Ba 30.5.

2-Chlor-3-methyl-anthrachinon, 

Vorstehende Verbindung entstand als Hauptprodukt, wenn man gemäß den Angaben von G. Heller und K. Schülke die Chlor-methyl-benzophenon-carbonsäure mit der achtfachen Menge rauchender Schwefelsäure von ca. 25 % SO₂ während 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und das Anthrachinonderivat durch Ausfällen mit Eis und Ausziehen mit Sodalösung isoliert. 182 g Säure gaben 157 g Chlor-methyl-anthrachinon, das sind 92.3 % d. Th.

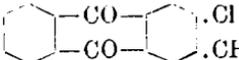
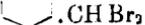
Löst man das so erhaltene Produkt in 15 Tln. kochendem Toluol auf, so scheidet sich das 2-Chlor-3-methyl-anthrachinon nach dem Erkalten in fast farblosen, rhombischen Tafeln aus. Heller gibt den Schmelzpunkt zu 213° an, der sicherlich auf die beigemengte isomere Verbindung zurückgeführt werden muß. Die Krystalle schmelzen erst bei 219° (korr.), sind in Nitrobenzol sowie in Pyridin leicht, in Eisessig und in Alkohol dagegen schwer, in Benzol sowie in Toluol in der Siedehitze gut löslich. In Schwefelsäure lösen sie sich schon in der Kälte mit orangegelber Farbe.

Wurde die Toluol-Mutterlauge ziemlich weit eingeeengt, so schieden sich lange, gelbe Nadeln aus, die im Gegensatz zu dem ersten Produkt durch ihre außerordentlich leichte Löslichkeit sich auszeichnen und bei 170—171° schmelzen. Dem Licht ausgesetzt, nehmen sie in kurzer Zeit eine rote Farbe an. Der Schmelzpunkt blieb nach dem Umlösen aus Alkohol konstant.

0.2211 g Sbst.: 0.1230 g AgCl.

$C_{15}H_9O_2Cl$ (256.52). Ber. Cl 13.82. Gef. Cl 13.76.

Aus 100 g Rohprodukt gewann man rund 80 g des ersten und 15 g der isomeren Verbindung.

3-*o*-Dibrommethyl-.Cl
2-chlor-anthrachinon, .CHBr₂.

Durch Einwirkung von mehr als 3 Mol. Brom auf Chlor-methyl-anthrachinon im geschlossenen Gefäß bei 170—176° wurde der Hauptsache nach nur das Dibromderivat gewonnen und das überschüssige Brom blieb unabsorbiert.

2.5 g Chlor-methyl-anthrachinon wurden mit 5 g Brom im Schießrohr auf 160—170° 5 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde geöffnet, wobei Ströme von Bromwasserstoff und Brom entwichen und eine gelbrote Masse als Rückstand zurückblieb. Durch Erwärmen der gut pulverisierten Masse auf dem Wasserbade wurde das freie Brom ausgetrieben und ein schwach gelbes Produkt erhalten. Es wog 4.0 g, was einer Gewichtszunahme von 91.1 % der Theorie entsprach und schmolz bei 202—206°.

Es wurde nun versucht, im offenen Gefäß zu bromieren. Die Bromierung wurde in einem Jenaer Kolben vorgenommen, der einen eingeschliffenen Rückflußkühler trug. Das Brom ließ man aus einem kleinen, von oben in das Kühlrohr eingeführten Tropftrichter zufließen. Als bestes Verdünnungsmittel eignete sich Nitrobenzol.

20 g Chlor-methyl-anthrachinon wurden in 20 ccm Nitrobenzol gelöst und in dem obigen Apparat bei 165—170° sehr langsam mit 30.5 g Brom versetzt. Nach ca. 5 Stunden war die Reaktion zu Ende. Das erhaltene Reaktionsprodukt, das zu einem Kuchen erstarrte, wurde mit 20 ccm Alkohol aufgekocht und filtriert. Der mit Alkohol nachgewaschene Rückstand wog 29.5 g (anstatt 32.3 g) und schmolz bei 204—206°. Die Gewichtszunahme betrug also 78.04 % der Theorie.

Das auf diese Weise hergestellte 3-Dibrommethyl-2-chlor-anthrachinon enthält Spuren von Mono- und Tribromderivaten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Toluol ist es rein und bildet glänzende, hexagonale Blätter, die bei 210—211° (korr.) schmelzen.

0.1907 g Sbst.: 0.2358 g (AgCl + AgBr) 0.1948 g AgCl. — Daraus: 0.1730 g AgBr, 0.0628 g AgCl.

$C_{15}H_7O_2ClBr_2$ (414.52). Ber. Cl 8.31, Br 38.57.

Gef. » 8.14, » 38.60.

Das Dibrommethyl-chlor-anthrachinon ist in Äther und Ligroin unlöslich, in heißem Alkohol spurenweise und in Eisessig etwas löslich. Benzol, Toluol lösen es gut in der Wärme. Pyridin löst es schon in der Kälte auf; von Nitrobenzol wird es auch in der Kälte, aber

schwerer als von Pyridin, aufgenommen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte fast gar nicht, beim Erwärmen tritt Lösung unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein.



Die Verseifung findet mit konzentrierter Schwefelsäure bei 130° erst in 4—5 Stunden statt. Leitet man in die Schmelze gleichzeitig Luft ein, so wird die Reaktion in ca. 2—3 Stunden zu Ende geführt. Mit schwach rauchender Schwefelsäure und gleichzeitigem Einleiten von Luft dagegen ist die Verseifung innerhalb einer Stunde zu Ende.

29.5 g rohes Dibromderivat wurden in einem Kolben mit 140 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 45 ccm rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt versetzt und im Ölbade auf 130° erhitzt. Anfangs entwich Bromwasserstoff, und bei ca. 110—115° fing eine teilweise Oxydation des Bromwasserstoffes zu Brom an. Bei 130° bildet Brom den Hauptbestandteil der entweichenden Dämpfe. Man leitet von Anfang an einen schwachen Strom trockner Luft durch die Mischung, so daß der durch Reaktion frei werdende Bromwasserstoff sowie das daraus entstehende Brom gleich fortgeführt wurden, wobei die Verseifung ungemein beschleunigt wurde. Nach einer Stunde trat nicht mehr Bromdampf, sondern Schwefligsäureanhydrid auf. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in etwa 500 ccm Wasser gegossen, die Masse aufgekocht, filtriert und ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 21 g vom Schmp. 226—228°. Theoretisch sollten 20 g Chlor-methyl-anthrachinon 21.08 g Aldehyd liefern. Das Produkt enthielt geringe Mengen von Chlor-anthrachinon-carbonsäure.

Nach einmaliger Krystallisation ist der Aldehyd rein und bildet schwach gelbe Nadeln oder glänzende Blättchen, die bei 237° (korr.) schmelzen.

0.1680 g Sbst.: 0.4101 g CO₂, 0.0421 g H₂O.

C₁₅H₇O₃Cl (270.52). Ber. C 66.54, H 2.58.

Gef. » 66.57, » 2.80.

Der 2-Chlor-anthrachinon-3-aldehyd ist in Äther und in Ligroin unlöslich, in siedendem Benzol gut löslich und wird von Toluol noch leichter aufgenommen. Aus der Toluollösung fällt er beim Erkalten in strohgelben Nadeln aus. In Eisessig ist er schwerer löslich als in Benzol und krystallisiert in dünnen, glänzenden Blättchen. Von Pyridin und von Nitrobenzol wird er bei mäßiger Wärme sehr leicht aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure wird schwach gelb gefärbt. Mit Natriumbisulfit bildet er ein in kochendem Wasser lösliches Salz.

Das Phenylhydrazon schied sich sofort als roter Niederschlag aus, auf Zusatz von 1 g Phenylhydrazin zu einer Lösung von 1.4 g Chlor-anthra-

chinon-aldehyd in 15 ccm Eisessig. Es schmilzt bei 265—267°, ist heiß in Alkohol, Benzol und Eisessig sehr wenig löslich, wird aber von Pyridin schon in der Kälte sehr leicht mit tiefroter Farbe aufgenommen.

0.1377 g Sbst.: 9 ccm N (21°, 753 mm).

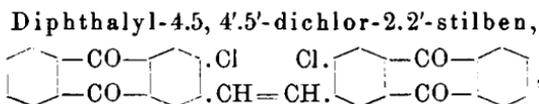
$C_{21}H_{13}O_2ClN_2$ (360.60). Ber. N 7.78. Gef. N 7.53.

Das Oxim schied sich in gelben Krystallen ab beim Vermischen einer Lösung von 1.35 g Chlor-anthrachinon-aldehyd in 15 ccm Eisessig, mit einer Lösung von 1.3 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 2 g Natriumacetat in 10 ccm 50-prozentiger Essigsäure.

0.1148 g Sbst.: 4.8 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{15}H_9O_3ClN$ (285.56). Ber. N 4.91. Gef. N 4.86.

Es schmilzt bei 272° unter Zersetzung; ist in Alkohol, Benzol und Eisessig sehr wenig, in Nitrobenzol in der Kälte schwer, in der Wärme dagegen leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure wird strohgelb gefärbt. Alkoholische Natronlauge löst mit orangeroter Farbe.



erhält man nach der von E. Hepp, R. Uhlenthuth und F. Römer¹⁾ für das Anthraflavon angegebenen Methode durch Kochen des ω -Dibrommethyl-chlor-anthrachinons mit Kupfer unter Benutzung von Nitrobenzol, Dimethylanilin oder Phenol als Lösungsmittel. Die beste Ausbeute wurde mit Nitrobenzol erzielt.

2 g des Dibromderivats wurden in 10 ccm Nitrobenzol gelöst und mit 0.8 g Naturkupfer C zum Sieden erhitzt. Schon nach einigen Minuten schieden sich aus der kochenden Nitrobenzollösung lange, seidenglänzende, gelbe Nadeln aus, die nach beendeter Reaktion abfiltriert, mit Toluol und Alkohol gewaschen und durch Behandeln mit Ammoniak und Chlorammonium bei Gegenwart von Luft von dem überschüssigen Kupfer befreit wurden.

Diese Nadeln (0.7 g, d. s. 58.3% der Theorie), die über 440° schmelzen, sind in allen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Von konzentrierter Schwefelsäure werden sie in der Kälte gar nicht, bei ca. 180° nur schwer mit tiefroter Farbe aufgenommen und mit Wasser daraus wieder in Nadeln ausgeschieden.

Zur Analyse wurde das mit Nitrobenzol ausgekochte Produkt verwendet.

0.1196 g Sbst.: 0.3091 g CO_2 , 0.0328 g H_2O .

$C_{30}H_{14}O_4Cl_2$ (509.0). Ber. C 70.72, H 2.77.

Gef. > 70.50, > 3.07.

Mit alkalischem Hydrosulfit gibt dieser Farbstoff eine braune, Küpe, aus der Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt wird, die beim

¹⁾ B. 46, 709 [1913].

Verhängen an der Luft in ein intensives Gelb umschlagen, das im Licht in wenigen Stunden fast vollständig verschwindet, also ebenso lichtunecht wie das Anthraflavon ist.

2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure.

20 g roher 2-Chlor-anthrachinon-3-aldehyd wurden mit 200 g Eisessig und 9.7 g Natriumbichromat 9 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, wobei eine fast klare Lösung erhalten wurde. Nach ca. 3 Stunden waren Spuren von Bromdämpfen im Kühler sichtbar, die nur aus dem unverseiften Bromderivat stammen konnten. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Reaktionsprodukt in eine gut filtrierbare Form überging. Der gut ausgewaschene Rückstand wurde mit verdünntem Ammoniak warm ausgezogen, wobei 4.6 g Rückstand hinterblieben, der mit 2.3 g Natriumbichromat und 46 g Eisessig noch 9 Stunden rückfließend gekocht und ebenso aufgearbeitet wurde. Die vereinigten alkalischen Auszüge gaben, mit Salzsäure angesäuert, 20.1 g Carbonsäure vom Schmp. 276—278°. Dies entspricht einer Ausbeute von 95.06%. Es entstanden also aus 20 g Chlor-methyl-anthrachinon 21.1 g Chlor-anthrachinon-carbonsäure.

Der Äthylester entsteht sowohl durch Einwirkung des Säurechlorids auf Alkohol als auch aus der Säure und Alkohol mittels konzentrierter Schwefelsäure.

10 g 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure wurden mit 200 ccm Alkohol übergossen und nach Hinzugabe von 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Rückfluß so lange gekocht, bis eine klare Lösung entstand, was nach 6 Stunden der Fall war. Aus der erkalteten Lösung schied sich der Ester in schwach-gelben, verfilzten Nadelchen aus, die abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen wurden. Das getrocknete Produkt, 9.7 g, schmilzt bei 150—151° (korr. 153—154°). Beim Umkrystallisieren aus Alkohol fand keine Änderung des Schmelzpunktes statt.

0.1140 g Sbst.: 0.2706 g CO₂, 0.0386 g H₂O.

C₁₇H₁₁O₄Cl (314.56). Ber. C 64.86, H 3.52.

Gef. » 64.74, » 3.70.

In Äther und in Ligroin ist der Ester schwer, in heißem Alkohol dagegen leicht löslich. Benzol, Nitrobenzol, Eisessig und Pyridin nehmen ihn schon in der Kälte spielend leicht auf. Mit verdünnten Alkalien wird er nach langem Kochen verseift.



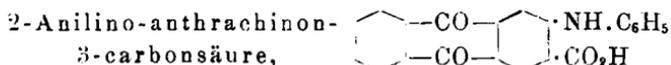
2.46 g 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure wurden in 10 ccm konzentriertem wäßrigem Ammoniak gelöst und nach Hinzugabe von einer Spur Naturkupfer C im Schießrohr 5 Stunden auf 160—180° erhitzt. Nach dem Erkalten haben sich aus der roten Lösung rote Nadeln abgeschieden, die nach dem Filtrieren und Aufkochen mit verdünnter Salzsäure gelb wurden. Die Ausbeute betrug 2.5 g, d. s. 93.65 % der Theorie. Schmp. 345—350°. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, bildet die Säure bräunlich-gelbe Nadeln, die bei 362—363° schmelzen.

0.1020 g Sbst.: 0.2514 g CO₂, 0.0355 g H₂O. — 0.1106 g Sbst.: 5.1 ccm N (16.5°, 750 mm).

C₁₅H₉O₄N (267.13). Ber. C 67.39, H 3.89, N 5.25.

Gef. » 67.22, » 3.80, » 5.35.

Die 2-Amino-anthrachinon-3-carbonsäure ist in Benzol, Äther, Ligroin, Alkohol unlöslich, wird aber von Nitrobenzol und Pyridin mit gelb-roter Farbe in der Hitze gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure wird braunrot gefärbt. Mit Alkalien bildet sie rote, gut krystallisierbare Salze, die in Wasser schwer löslich sind. Die Säure ist also identisch mit der von Willgerodt und Maffezzoli ¹⁾ hergestellten 2-Amino-anthrachinon-3-carbonsäure.



2 g 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure wurden in 20 ccm Anilin gelöst und mit 1.36 g (2 Mol.) wasserfreiem Kaliumacetat und ein wenig Kupferacetat ¹/₂ Stunde unter Rückfluß gekocht, wobei die Mischung eine tiefrote Farbe annahm. Das zu einer breiigen Masse erkaltete Reaktionsprodukt wurde durch Aufkochen mit verdünnter Salzsäure und Filtrieren von dem überschüssigen Anilin befreit, wobei 2.2 g (91.7 % der Theorie) eines bei 310—320° schmelzenden Produktes zurückblieben, das aus Pyridin in feuerroten Nadeln vom Schmp. 312—314° krystallisiert. Diese Nadeln wurden durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure von den beigemengten, geringen Mengen des Pyridinsalzes befreit und schmolzen dann bei 316—317°.

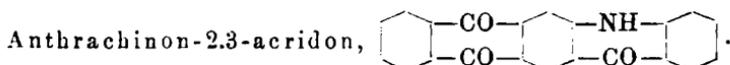
0.2072 g Sbst.: 7.3 ccm N (20°, 762.5 mm).

C₂₁H₁₃O₄N (343.14). Ber. N 4.09. Gef. N 4.12.

Die Säure ist in Alkohol ziemlich löslich, von Benzol, Toluol, Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin wird sie der Reihe nach leichter,

¹⁾ J. pr. [2] 82, 205 [1910].

und zwar mit roter Farbe aufgenommen. Sie bildet rotviolett gefärbte Alkalisalze, die in Wasser nur wenig löslich sind. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte mit tiefvioletter Farbe, die beim Erhitzen in Rot umschlägt.



1 g reine 2-Anilino-anthrachinon-3-carbonsäure wurde in 10 ccm Toluol mit 0.8 g (Theorie 0.67) Phosphorpentachlorid so lange unter Rückfluß gekocht, bis die Salzsäure-Entwicklung aufhörte, wobei das gebildete Säurechlorid teilweise mit rothrauner Farbe in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Säurechlorid filtriert und mit Ligroin gewaschen. Die gut ausgepreßte Krystallmasse wurde hierauf mit 10 ccm wasserfreiem Nitrobenzol zum Sieden erhitzt, wobei eine klare Lösung entstand. Nach einigen Minuten begannen sich aus der kochenden Lösung gelbrote Nadeln des Acridons auszuschcheiden unter gleichzeitiger Entwicklung von Salzsäure. Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert und der Rückstand erst mit heißem Toluol und dann mit heißem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute betrug 0.45 g und das Produkt schmolz noch nicht bei 440°.

Für die Analyse wurde es aus viel Nitrobenzol umkrystallisiert:

0.1059 g Sbst.: 0.3004 g CO₂, 0.0343 g H₂O. — 0.1646 g Sbst.: 4.8 ccm N (16°, 761 mm).

C₂₁H₁₁O₃N (325.13). Ber. C 77.50, H 3.40, N 4.31.

Gef. » 77.36, » 3.62, » 4.30.

In Nitrobenzol ist das Anthrachinon-acridon auch in der Siedehitze wenig löslich, in den übrigen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit braunroter Farbe aufgenommen. Mit Hydrosulfit und Alkali entsteht eine gelbbraune Küpe, woraus Baumwolle braungelb angefärbt wird.

2-β-Naphthylamino-anthrachinon-3-carbonsäure.

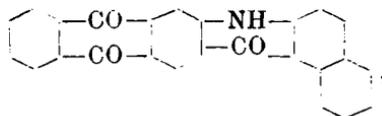
2.86 g 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure, 56 ccm Amylalkohol, 2.86 g β-Naphthylamin, 2.1 g Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden 1—1/2 Stdn. rückfließend gekocht. Die Mischung nahm dabei eine rote Farbe an. Nach beendeter Reaktion wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, der rote Rückstand filtriert, mit Salzsäure aufgeköcht, abermals filtriert und schließlich mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute betrug 3.0 g (76.8% der Theorie) vom Schmp. 290—300°. Aus Pyridin umkrystallisiert und mit verdünnter Essigsäure gekocht, bildete der Körper tiefrote Nadeln vom Schmp. 332° (korr.).

0.1646 g Sbst.: 4.8 ccm N (16°, 766 mm).

C₂₅H₁₅O₄N (393.16). Ber. N 3.57. Gef. N 3.47.

In Ligroin, Alkohol, Benzol ist die Säure unlöslich, in Eisessig schwer, in Nitrobenzol und in Pyridin dagegen leicht mit roter Farbe löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit blau-violetter Farbe in der Kälte aufgenommen; beim Erhitzen schlägt die Farbe in Rot um.

Anthrachinon-2.1-naphthacridon (Benzo-1.2-phthalyl-6.7-acridon),



wurde aus der reinen 2- β -Naphthylamino-anthrachinon-3-carbonsäure nach der bei dem Anthrachinon-acridon angegebenen Methode hergestellt und aus viel Nitrobenzol umgelöst.

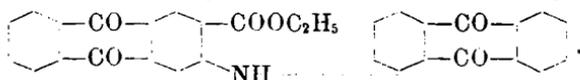
0.1614 g Sbst.: 0.4726 g CO₂, 0.0510 g H₂O.

C₂₅H₁₃O₃N (375.15). Ber. C 79.98, H 3.47.

Gef. » 79.86, » 3.53.

Es bildet gelbstichige, rote Nadeln, die heiß in Alkohol, Toluol und Eisessig unlöslich, in Pyridin schwer und in Nitrobenzol mit roter Farbe ziemlich löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure wird rot gefärbt. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine grüngelbe Küpe, woraus Baumwolle ähnlich gefärbt wird; beim Verhängen schlägt die Farbe in ein orangestichiges Gelb um, das beim Betupfen mit Alkali violett wird.

1'.2-Dianthrachinonylimid-3-carbonsäure-äthylester,



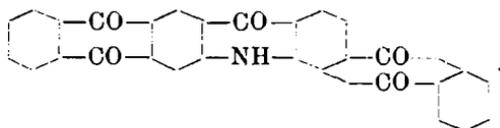
4 g 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure-äthylester, 50 ccm Nitrobenzol, 4 g α -Amino-anthrachinon, 4 g Kaliumacetat und wenig Kupferacetat wurden zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde alsbald rot, und nach 1½ Stunden war die Umsetzung beendet. Beim Erkalten schieden sich 3 g einer Krystallmasse ab, die bei 275–280° schmolz und halogenfrei war. Aus der Mutterlauge konnten 1.5 g eines bei 225–230° schmelzenden Produktes isoliert werden, das nicht weiter untersucht wurde.

Der Ester bildet, aus Pyridin oder Nitrobenzol umkrystallisiert, tiefrote, kleine Nadeln, die bei 314° (korr.) schmelzen und in Alkohol, Benzol und Eisessig sehr wenig, in Nitrobenzol und in Pyridin mit roter Farbe ziemlich löslich sind. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit blauer Farbe leicht aufgenommen, die beim Erhitzen in Braun umschlägt.

0.1096 g Sbst.: 0.2984 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.1572 g Sbst.: 3.8 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{31}H_{19}O_6N$ (501.2). Ber. C 74.23, H 3.82, N 2.80.
Gef. » 74.25, » 4.2, » 2.84.

1.2-Anthrachinonyl-2.3-anthracridon (Diphthalyl-3.4, 6.7-acridon),



1.5 g 1'.2'-Dianthrachinonylimid-2-carbonsäureester wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und so lange auf 150° erhitzt, bis die blaue Farbe der Lösung in Dunkelbraun übergegangen war, was nach ca. 1 Stunde der Fall war. Dann wurde die Lösung in eine flache Schale gegossen und in feuchter Luft stehen gelassen, wobei sich das Acridon in schönen Nadelchen ausschied. Diese wurden abfiltriert, erst mit konzentrierter, dann mit verdünnter Schwefelsäure, und schließlich mit Wasser ausgewaschen und bei 130° getrocknet. Ausbeute 1.3 g, d. s. 87.5% der Theorie. Das Produkt stellt eine dunkelbraune Krystallmasse dar, die bis 440° noch nicht schmilzt. Die Reinigung des Acridons bereitete große Schwierigkeiten, da es in Nitrobenzol und in Pyridin nur wenig und in andren Lösungsmitteln unlöslich ist. Es wurde für die Analyse schließlich nochmals aus Schwefelsäure umgelöst, woraus es in sternförmig angeordneten, kleinen Nadeln von tief rotbrauner Farbe gewonnen wurde. Mit Hydrosulfit und Alkali entsteht eine violettbraune Küpe, die Baumwolle braun anfärbt. Die Farbe geht beim Verhängen in ein schönes Orange über, das aber mit Natronlauge violett wird.

0.1039 g Subst.: 0.2912 g CO_2 , 0.0290 g H_2O .

$C_{29}H_{13}O_5N$ (455.15). Ber. C 76.47, H 2.89.
Gef. » 76.44, » 3.12.

2-Phenoxy-anthrachinon-3-carbonsäure.

2.86 g 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure wurden mit 28.6 g Phenol und 2.1 g Kaliumcarbonat und 0.2 g Naturkupfer C zum Sieden erhitzt. Die Schmelze färbt sich braun; es schied sich Chlor-kalium ab, und nach kurzer Zeit wurde die Masse mit Alkohol und Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, wobei die Phenoxy-anthrachinon-carbonsäure als eine fast farblose, voluminöse Krystallmasse ausfiel, die abfiltriert und gut ausgewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 3.1 g, das sind 90.38% d. Th., und der Schmelzpunkt des chlorfreien Rohproduktes lag bei 260—265°. Aus Nitrobenzol

gewinnt man die Säure in langen, fast farblosen Nadeln, die bei 270° (korr.) schmelzen.

0.1345 g Sbst.: 0.3616 g CO₂, 0.0450 g H₂O.

C₂₁H₁₂O₅ (344.1). Ber. C 73.24, H 3.51.

Gef. » 73.32, » 3.74.

Die 2-Phenoxy-anthrachinon-3-carbonsäure ist in Benzol und Toluol schwer, in Alkohol, Eisessig und besonders Nitrobenzol in der Hitze leicht löslich. Mit Ammoniak bildet sie ein in Wasser leicht lösliches Salz; das Natriumsalz ist dagegen in alkalischem Wasser schwer löslich. Sie wird ferner von heißen Alkaliacetat-Lösungen gut aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure wird orangefarbt gefärbt.

Anthrachinon-2.3-xanthon (Phthalyl-2.3-xanthon),

2.5 g 2-Phenoxy-anthrachinon-3-carbonsäure wurden in 35 ccm Nitrobenzol gelöst und mit 2.5 g Phosphorpentachlorid vorsichtig erhitzt, so daß das gebildete Phosphoroxychlorid überdestillierte. Hierauf wurde die Lösung 3 Stunden zum Sieden erhitzt; beim Erkalten fielen schöne, glänzende, schwach gelbe, lange Nadeln aus, die abfiltriert und mit verdünntem Alkali aufgekocht wurden. Ausbeute 2.1 g, das sind 89.19% d. Th. Sie sind völlig rein, ihr Schmelzpunkt liegt bei 357° (korr.) und ändert sich nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin oder Nitrobenzol nicht.

0.1506 g Sbst.: 0.4240 g CO₂, 0.0423 g H₂O.

C₂: H₁₀O₄ (326.09). Ber. C 77.28, H 3.09.

Gef. » 76.79, » 3.14.

Das Anthrachinon-2.3-xanthon ist in Alkohol, Benzol, Toluol und Eisessig fast unlöslich, in Nitrobenzol leicht, in Pyridin dagegen ziemlich schwer löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es in der Kälte mit weingelber Farbe aufgenommen. Die Verbindung ist isomer mit dem von F. Ullmann und D. Uerményi¹⁾ hergestellten Anthrachinon-2.1-xanthon und besitzt in Form ihrer Leukoverbindung keinerlei Affinität zur Faser.

2-Chlor-3-benzoyl-anthrachinon (Formel II).

5 g 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure wurden mit 75 ccm thio-phenfreiem Benzol und 6 g Phosphorpentachlorid 4 Stunden rückfließend gekocht und dann die Hälfte des Benzols abdestilliert. Nach dem Erkalten wurden 10 g Aluminiumchlorid hinzugefügt und langsam zum Sieden erhitzt, wobei sich Salzsäure entwickelte. Nach 9-

¹⁾ B. 45, 2263 [1912].

stündigem Kochen wurde die Reaktion unterbrochen, die Masse mit Eis zersetzt und mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert. Das überschüssige Benzol wurde mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand einige Male mit Salzsäure und schließlich mit Ammoniak aufgeköcht. Die Ausbeute betrug 5.8 g, das sind 84.1 % d. Th. vom Schmp. 195–200°.

Aus Eisessig krystallisiert das Produkt in fast farblosen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 199° (korr.).

0.1312 g Sbst.: 0.3481 g CO₂, 0.0394 g H₂O.

C₂₁H₁₁O₃Cl (346.55). Ber. C 72.72, H 3.20.

Gef. » 72.36, » 3.36.

Das 2-Chlor-3-benzoyl-anthrachinon ist in Alkohol sehr wenig, in Benzol, Toluol, Eisessig, Nitrobenzol der Reihe nach leichter löslich; von Pyridin wird es schon in der Kälte gelöst. Mit kalter, konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine grünlich gelbe Lösung.

2-Amino-3-benzoyl-anthrachinon (Formel III).

Das Chloratom des 2-Chlor-3-benzoyl-anthrachinons tritt leicht mit Toluolsulfamid in Reaktion, wobei unter Salzsäure-Abspaltung das Sulfamidderivat gebildet wird, das durch Verseifen mit konzentrierter Schwefelsäure das 2-Amino-3-benzoyl-anthrachinon liefert. Die besten Ausbeuten wurden aber durch direkte Einwirkung von Ammoniak unter Druck auf das Chlorderivat erhalten.

3 g 2-Chlor-3-benzoyl-anthrachinon wurden mit 30 ccm konzentriertem, wäßrigem Ammoniak und einer Spur Naturkupfer C im Schießrohr 8 Stunden auf 190–200° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Röhreninhalt aus orangen Nadeln, die durch Behandeln mit Ammoniak und Chlorammonium von Kupfer befreit wurden. Die Ausbeute betrug 2.75 g (98.2%) vom Schmp. 313–315°. Aus Pyridin krystallisiert das Amin in goldglänzenden, quadratischen Tafeln, die bei 318° (korr. 331°) schmelzen.

Beim Arbeiten mit Toluolsulfamid wird Nitrobenzol als Lösungsmittel benutzt. Das Sulfamid-Derivat bildet schöne, citronengelbe Nadeln, die, aus Benzol krystallisiert, bei 240° (unkorr.) schmelzen und liefert mit Schwefelsäure das Aminoderivat vom Schmp. 331°. Die Ausbeute betrug ca. 65%.

0.1176 g Sbst.: 4.3 ccm N (20°, 755 mm).

C₂₁H₁₃O₃N (327.15). Ber. N 4.29 Gef. N 4.23.

Das 2-Amino-3-benzoyl-anthrachinon bildet goldglänzende, quadratische Tafeln, die in Alkohol, Benzol, Toluol und Eisessig sehr wenig, in Nitrobenzol und in Pyridin mit hellgelber Farbe ziemlich

löslich sind. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte schwer, in der Wärme leicht mit schwach gelber Farbe.

Anthrachinon-2.3-fluorenon (Formel IV)
(Phthalyl-2.3-fluorenon).

1.65 g 2-Amino-3-benzoyl-anthrachinon wurden in 16.5 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, und eine Lösung von 0.4 g Natriumnitrit in 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte hinzugefügt und ca. $\frac{1}{4}$ Stunde stehen gelassen. Dann wurde die Lösung unter äußerer Kühlung mit Eis versetzt, und dafür Sorge getragen, daß die Temperatur nicht über 35° stieg, wobei sich die Diazoverbindung in Form eines gelbroten Niederschlages ausschied. Als dessen Menge nicht mehr zunahm, wurde die Mischung mit wenig Naturkupfer C versetzt und auf dem Wasserbade während ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt. Bei ca. 80° begann eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung, und mit dem Fortschreiten der Reaktion nahm die Masse eine hellere Farbe an, bis sie schließlich schwach gelb wurde. Die Ausbeute betrug 1.55 g vom Schmp. $335-340^{\circ}$.

Aus Nitrobenzol krystallisiert das Anthrachinon-2.3-fluorenon in schwach rotgelben Nadeln, die bei 351° (korr. 365°) schmelzen.

0.1304 g Sbst.: 0.3876 g CO_2 , 0.0426 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (310.09). Ber. C 81.29, H 3.25.

Gef. » 81.07, » 3.65.

Das Anthrachinon-2.3-fluorenon ist in Alkohol, Benzol, Toluol, Eisessig so gut wie unlöslich; in Nitrobenzol und in Pyridin ist es mit schwach gelber Farbe ziemlich löslich. Konzentrierte Schwefelsäure wird tiefrot gefärbt. Mit Hydrosulfit entsteht eine grüne Küpe, aus welcher Baumwolle ähnlich gefärbt wird. Die Farbe geht beim Verhängen in ein sehr schwaches, alkalibeständiges Gelb über.

85. L. Tschugaeff und P. Teearu:
Über Platinverbindungen der Isonitrile.

(Eingegangen am 2. Februar 1914.)

Vor etwa 10 Jahren wies L. Ramberg nach¹⁾, daß Platinchlorür mit Phenyl-carbylamin zwei isomere Verbindungen eingeht: eine violette, anscheinend amorphe und eine gelblichweiße, krystallinische (Schmp. $257-258^{\circ}$). Die erstere, welche bald darauf unabhängig von Hofmann und Bugge²⁾ erhalten worden ist, zeichnet sich durch

¹⁾ Vergl. B. 40, 2578 [1907].

²⁾ B. 40, 1772 [1907].