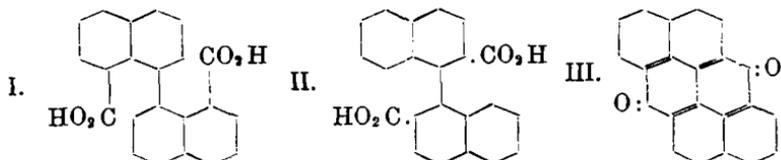


248. Ludwig Kalb: Über Anthanthron. I. Mitteilung.

[Aus dem Chem. Laborat. d. Kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. Mai 1914.)

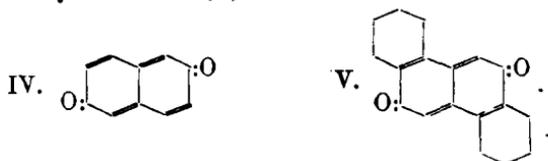
Die beiden Dicarbonsäuren des α -Binaphthyls, welche die Carboxylgruppen in *peri*- bzw. *ortho*-Stellung zur Binaphthylbindung enthalten, also die 1.1'-Binaphthyl-8.8'- und -2.2'-dicarbonsäure der Formeln I und II:



lassen sich in ein und dasselbe neue Chinon der Formel III, welches »Anthanthron« genannt werden soll, überführen. Die Reaktion erfolgt besonders glatt mit sauren Kondensationsmitteln, wie Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure oder Aluminiumchlorid, in letzterem Falle nach Verwandlung in die Säuredichloride. Aber auch in der Kalischmelze tritt die Kondensation ein, allerdings erst bei so hoher Temperatur, daß daneben Abspaltung der Carboxylgruppen unter Binaphthylbildung stattfindet; auf eine weitere Nebenreaktion hierbei deutet die Tatsache hin, daß man nicht das Chinon selbst, sondern dessen Hydroverbindung erhält, welche der Schmelze violette Farbe erteilt.

Bei der sauren Kondensation wird deutlich erkennbar eine Zwischenstufe durchgegangen, welche wahrscheinlich Produkten mit einseitig geschlossenem Ring (Naphthobenzanthron-carbonsäuren) entsprechen. Sehr schön sieht man dies beim Erwärmen des Esters der Säure I mit konzentrierter Schwefelsäure. Die in der Kälte kaum gefärbte Lösung nimmt zunächst eine intensiv braunrote Färbung an, die erst allmählich, rasch bei stärkerem Erhitzen, in die nicht mehr veränderliche grüne Lösungsfarbe des fertigen Chinons übergeht.

Wie aus Formel III ersichtlich ist, enthält das Anthanthron die Ketongruppen in *amphi*-Stellung. Es steht dadurch in Beziehung zum *amphi*-Naphthochinon (IV) von Willstätter und Parnas¹⁾ und dem *amphi*-Chrysochinon (V) von Beschke und Diehm²⁾:

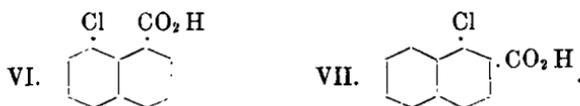
¹⁾ B. 40, 1406 [1907].²⁾ A. 384, 173.

Die große Reaktionsfähigkeit des einfachen Naphthalinderivats zeigt sich im Chrysochinon schon wesentlich abgeschwächt, und beim neuen Chinon sehen wir statt ihrer eine außerordentliche Beständigkeit, die an Anthrachinon erinnert. Dessen Indifferenz wird aber doch nicht ganz erreicht, indem Anthanthron durch Zinnchlorür noch zu seiner Hydroverbindung reduziert wird, was bekanntlich beim Anthrachinon nicht mehr der Fall ist.

Anthanthron ist ein ausgesprochener Küpenfarbstoff. Seine Körperfarbe ist orange, die Färbung auf Baumwolle gleicht der orangegelben des Pyranthrons. Bemerkenswert ist die Widerstandsfähigkeit der Verbindung gegenüber Ätzalkalien und Oxydationsmitteln. Auch Sulfurierung tritt nur schwer ein, leicht dagegen Nitrierung in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.

Gewinnung der Binaphthyl-dicarbonensäuren.

Ich erhielt die beiden Säuren I und II in Form ihrer Diäthylester aus den Estern der in der Literatur schon beschriebenen Chlor-naphthoesäuren VI und VII durch Erhitzen mit Kupferpulver:



Der Weg, auf welchem Eckstrand ¹⁾ zur ersteren, der 8.1-Chlor-naphthoesäure, gelangte, nämlich von der α -Naphthoesäure ausgehend über die 8.1-Nitro- und die entsprechende Amino-Säure, wurde auch von mir zunächst besprochen. Er ist nicht geeignet zur Beschaffung größerer Mengen, was Eckstrand auch nicht bezweckte. Das gegebene Ausgangsmaterial hierfür war das technisch zugängliche 8.1-Chlor-naphthylamin (VIII). Es läßt sich durch Anwendung der Sandmeyerschen Reaktion recht gut in 8.1-Chlor-naphthonitril (IX) verwandeln:



Bei den darauf folgenden Phasen waren indessen Schwierigkeiten zu überwinden. Die glatte Verseifung des außerordentlich widerstandsfähigen Nitrils konnte nur nach dem Bouveaultschen Verfahren, durch Überführung in das Amid mit ziemlich starker Schwefelsäure und dessen Zersetzung mit salpetriger Säure, bewerkstelligt werden. Ferner ist die Veresterung der Chlor-naphthoesäure anscheinend ste-

¹⁾ J. pr. [2] 38, 150.

risch gehindert. Hier führte die Umsetzung ihres Chlorids mit Natriumäthylat zum Ziel.

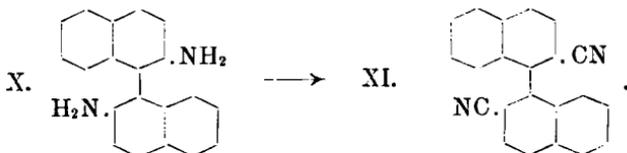
Als einzige Phase, bei der die Ausbeute noch zu wünschen übrig ließ, blieb die Überführung des Chlor-naphthoesäureesters¹⁾ in den Binaphthyl-dicarbon säureester I durch Halogenabspaltung mit Kupfer, während die letzte, die Kondensation zum Chinon sogar quantitativ verläuft.

Die isomere 1.2-Chlor-naphthoesäure (VII) gewann ich nach Wolfenstein²⁾ aus 1.2-Oxy-naphthoesäure mit Phosphorpentachlorid und Verseifung des entstehenden Chlor-naphthotrichlorids. Ihr Äthylester lieferte den Di-ester der 1.1'-Binaphthyl-2.2'-dicarbon säure (II). Die Feststellung, daß letzterer bei der Kondensation dasselbe Anthanthron liefert wie das isomere Binaphthyl-derivat, galt mir als Beweis für die angegebene Konstitution des Chinons, während dieser Weg für seine Darstellung nicht in Betracht kommt.

Ein vorteilhaftes Verfahren zur Gewinnung der 1.1-Binaphthyl-2.2-dicarbon säure ist neuerdings von anderer Seite, nämlich von den HHrn. Dr. Lüttringhaus und Dr. Braren, im Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ausgearbeitet worden.

Die Direktion der Firma hat mir freundlichst gestattet, es hier mitzuteilen. Ich möchte ihr hierfür, sowie für die Überlassung von Präparaten auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Die Synthese geht vom leicht zugänglichen 2.2'-Diamino-1.1'-binaphthyl (X) aus, über dessen Tetrazoverbindung man zum Dinitril (XI) der entsprechenden Binaphthyl-dicarbon säure gelangt:



Die übermittelten Darstellungsvorschriften sind im experimentellen Teil wiedergegeben.

Experimentelles.

8.1-Chlor-naphthonitril (IX).

(Bearbeitet von Arnulf Lechner.)

100 g 8.1-Chlor-naphthylamin werden in 120 ccm konzentrierter Salzsäure und 400 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und nach Ab-

¹⁾ Auch die Anwendung des analogen Bromderivates brachte keine wesentliche Besserung.

²⁾ B. 21, 1190 [1888].

kühlung mit 35 g Nitrit diazotiert. Die filtrierte Diazolösung läßt man unter Rühren in eine heiße, aus 270 g Kaliumcyanid, 240 g Kupfersulfat und 2 l Wasser bereitete Kupfercyanür-Lösung einfließen. Man rührt dann noch unter Erwärmen, bis der Schaum vergangen und der braunrote Niederschlag schwarz und krystallinisch geworden ist. Das Rohprodukt wird aus wäßrigem Alkohol (1 Tl. Wasser, 2 Tle. Spirit) umkrystallisiert und dabei in rötlichen, langen Spießeln in einer Ausbeute von etwa 60 g erhalten.

0.1326 g Stbst.: 9.1 ccm N (20°, 727 mm).

$C_{11}H_6NCl$. Ber. N 7.47. Gef. N 7.46.

8.1-Chlor-naphthoesäure (VI) (aus dem Nitril).

(Bearbeitet von Julius Renning.)

30 g reines¹⁾ Chlor-naphthonitril werden in einer Mischung von je 240 ccm konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig und Wasser ca. 12 Stunden am Rückfluß gekocht. Das Nitril, anfänglich als braunes Öl obenauf schwimmend, geht dabei allmählich in Lösung. Das entstandene Chlor-naphthoesäure-amid kann man durch Verdünnen mit Wasser als braunes, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Öl isolieren. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es feine, rötliche Nadeln vom Schmp. 203.5°, die sich in kalter, rauchender Salzsäure spielend lösen.

Zur Weiterverarbeitung auf Chlor-naphthoesäure wird das Amid nicht isoliert, sondern im Entstehungs-Gemisch nach Bouveault mit salpetriger Säure behandelt. Zu diesem Zwecke trägt man in die auf 50—60° abgekühlte Flüssigkeit ca. 20 g festes Nitrit in kleinen Portionen unter Umschütteln ein, wobei das Reaktionsprodukt alsbald auszukrystallisieren beginnt. Man erwärmt noch ca. $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade, läßt bis auf Handwärme erkalten und vervollständigt die Abscheidung durch Wasserzusatz. Zur Reinigung löst man die Säure zunächst in verdünnter Sodalösung, filtriert von etwas Unge löstem ab und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Eine noch vorhandene geringe Beimengung einer Nitrosäure entfernt man am besten durch deren Reduktion. Man löst in heißem, verdünntem Alkohol, gibt etwas Salzsäure zu und schüttelt die Lösung mit Zinkstaub durch, bis sie farblos geworden ist. Das Filtrat vom Zink wird stark mit Wasser verdünnt, wobei die entstandene Aminosäure in Lösung bleibt, während die unverändert gebliebene Chlor-naphthoesäure als farbloses

¹⁾ Die etwaige Beimengung eines Kupfersalzes (hellere Krystalle unter den rötlichen Nadeln des Nitrils) muß durch nochmaliges Umlösen des Produktes aus einem indifferenten Mittel entfernt werden.

Pulver ausfällt. Sie zeigt dann den von Eckstrand (loc. cit.) angegebenen Schmelzpunkt von 167°.

Zur Veresterung werden 20 g Chlor-naphthoesäure mit ebensoviel Phosphorpentachlorid behandelt und das entstandene Chlorid nach Abdampfen des Phosphoroxychlorides im Vakuum mit einer Auflösung von 3 g Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol in Reaktion gebracht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, wobei sich der Ester zunächst ölig abscheidet, aber bald, besonders beim Impfen mit fester Substanz, krystallinisch erstarrt. Ausbeute 18 g vom Schmp. 49—50°. [Eckstrand (loc. cit.) erhielt den Ester aus dem Silbersalz der Säure mit Jodäthyl; Schmp. 50°.]

1.1'-Binaphthyl-8.8'-dicarbonsäureester (I).

(Bearbeitet von Arnulf Lechner.)

10 g 8.1-Chlor-naphthoesäureester werden in einem lose verschlossenen Einschmelzrohr mit 20 g Kupferbronze und einer Spur Jod während $\frac{3}{4}$ Stunden auf 290° Badtemperatur (Kali-Natron-Saltpeterbad) erhitzt, wobei man die Schmelze von Zeit zu Zeit mit einem Kupferstab durcharbeitet. Sie wird erst dick-, dann wieder dünnflüssig. Nach dem Erkalten löst man den Röhreninhalt mit heißem Aceton heraus, filtriert die Lösung vom Kupfer und dampft sie stark ein. Beim Erkalten krystallisiert dann das Binaphthyl-Derivat fast vollständig und rein in schwach gelblichen, langgestreckten Täfelchen vom Schmp. 183° aus. Leicht löslich in Aceton, schwer in Äther und Benzol.

0.1302 g Sbst.: 0.3730 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₂₆H₂₂O₄. Ber. C 78.36, H 5.57.

Gef. » 78.13, » 5.35.

Anthanthron (III) aus 1.1'-Binaphthyl-8.8'-dicarbonsäureester.

5 g des Di-esters werden in ca. 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Farbe der Flüssigkeit über Braunrot in ein reines Grün übergegangen ist, was nach 20—30 Minuten eintritt. Man läßt dann erkalten und gießt auf Eis aus, wobei sich das Reaktionsprodukt in orangegelben Flocken abscheidet. Aufkochen erleichtert das Absaugen. Die Ausbeute ist theoretisch.

Der Körper krystallisiert aus Nitrobenzol, welches heiß ziemlich schwer, kalt sehr schwer löst, in orangefarbenen, flachen Spießeln, die oberhalb 300° schmelzen. Bei sehr hohem Erhitzen findet unter teilweiser Zersetzung Sublimation statt. Etwas leichter löst Anilin;

Äther löst äußerst schwer, sehr schwer auch Eisessig, Alkohol und Benzol. Diese Lösungen sind rein gelb gefärbt. Überschichtet man die tiefgrüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit Eisessig und bewirkt durch vorsichtiges Umschwenken des Reagensglases eine teilweise Durchmischung, so bilden sich zwischen der grünen, schwefelsauren und der infolge völliger Dissoziation des Sulfates gelb gefärbten Eisessiglösung charakteristische Übergangszonen von blauer, violetter und roter Farbe. Über sonstige Eigenschaften vergleiche theoretischen Teil. Ein Chinhydrin bildet Anthanthron nicht.

0.1504 g Sbst.: 0.4749 g CO₂, 0.0449 g H₂O.

C₇₂H₁₀O₂. Ber. C 86.25, H 3.29.

Gef. » 86.12, » 3.34.

1.1'-Binaphthyl-2.2'-dicarbonsäure (II).

(Vorschrift aus der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.)

»Man erhält die Säure am zweckmäßigsten aus dem 2.2'-Diamino-1.1'-binaphthyl. Durch Behandlung der Tetrazoverbindung dieses Körpers mit Kupfercyanür entsteht das Dinitril der 1.1'-Binaphthyl-2.2'-dicarbonsäure, welches man durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Natriumhydroxyd auf ca. 175° zur Dicarbonsäure verseifen kann. Zur Reinigung der rohen Dicarbonsäure kocht man sie kurze Zeit mit einer wäßrigen Suspension von Magnesiumoxyd. Hierbei geht das leicht lösliche Magnesiumsalz der Dicarbonsäure zuerst in Lösung, während die Magnesiumsalze anderer, in der Rohsäure enthaltenen Säuren ungelöst bleiben. Auf Zusatz von Mineralsäure zu dem kaum gefärbten Filtrate erhält man so die Dicarbonsäure in nahezu reiner Form vom Schmp. 250—255°. Nach dem Umlösen aus Xylol schmilzt sie bei 266°.«

»C₂₀H₁₂(COOH)₂. Ber. C 77.19, H 4.1.

Gef. » 77.2, » 4.2.«

Anthanthron aus 1.1'-Binaphthyl-2.2'-dicarbonsäure.

(Vorschrift aus der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.)

»50 g fein gepulverter Säure werden in 1 l trockenem Nitrobenzol suspendiert, 70 g Phosphorpentachlorid zugegeben und 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen werden 120 g Aluminiumchlorid auf einmal eingetragen und alsdann noch 3 Stunden auf 60—65° erwärmt, wobei häufig umgeschüttelt wird. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen und nach Zugabe von etwas Salzsäure das Nitrobenzol abgeblasen. Der orangefarbige Rückstand wird abgesaugt, gut ausgewaschen und schließlich mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Ausbeute 40 g Chinon.«

»Läßt man nach Zugabe des Aluminiumchlorids, ohne zu erwärmen, ca. 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann auf Eis, so erhält man das Chinon in größerer Reinheit, aber in etwas geringerer Ausbeute (38 g).«

249. Robert Schwarz und Hermann Sturm: Bestimmung der Schmelzwärme des Li_2SiO_3 und Li_4SiO_4 .

(Eingegangen am 8. Mai 1914.)

Die Bemühungen zur Bestimmung der Schmelzwärmen von Silicaten hatten bisher nur wenig Erfolg. Die Ursache hierfür ist in der Natur der Silicate selbst begründet; denn da die meisten Silicate bei rascher Abkühlung glasig erstarren, konnte eine Messung auf calorimetrischem Wege nicht von Erfolg begleitet sein. Auch schließt die hohe Schmelztemperatur der Silicate bei Anwendung der calorimetrischen Methode eine große Anzahl von Fehlerquellen in sich ein, so daß es ziemlich ausgeschlossen ist, auf diesem Wege zu brauchbaren Ergebnissen zu gelangen.

Es erschien nun jedoch möglich, die zuerst von G. Tammann¹⁾ für Metalle ausgearbeitete, später von W. Plato²⁾ auch für Salze modifizierte Methode zur Bestimmung der Schmelzwärme auf Grund der Abkühlungskurven für gut krystallisierende Silicate in Anwendung zu bringen.

Die Methode von W. Plato beruht auf folgender Überlegung:

Kühlt man einen geschmolzenen Körper langsam ab, notiert in bestimmten Zeitintervallen die Temperatur der Schmelze und stellt die erhaltenen Punkte graphisch in der Temperatur-Zeitenebene dar, so erhält man die Abkühlungskurve, die seit den Versuchen von Le Chatelier zur genauen Bestimmung der Schmelzpunkte dient. Läßt man nun während der ganzen Dauer der Abkühlung die Temperatur der Umgebung gleichmäßig fallen, so wird die Abkühlung unabhängig von der Temperaturdifferenz der Schmelze und der Umgebung. Die gesamte, bei der Krystallisation entwickelte Wärmemenge muß sich also ohne Verlust auf der theoretischen Abkühlungskurve wiederfinden. Der Verlauf der theoretischen Kurve läßt sich mit größter Sicherheit nach der Tammannschen Konstruktion festlegen. Stellt in Fig. 1 die Linie *ABCDE* die praktisch gewonnene Abkühlungskurve dar, in der das Stück *AB* das Abkühlen der flüssigen Schmelze, *BC* das Kon-

¹⁾ Z. a. Ch. 43, 218 [1905].

²⁾ Ph. Ch. 53, 721 [1906].