

halt, noch die übrigen Eigenschaften der gesättigten Lösung ändern können¹⁾.

Dieses ist in der Tat der Fall. Zu 5 ccm mit synthetischer Säure gesättigter Lösung wurden 70 mg *d*-Säure zugesetzt und 12 Stunden bei 20° geschüttelt. Die Lösung war nach wie vor inaktiv und enthielt 9.01 g Säure auf 100 g Wasser²⁾.

Wäre die synthetische Säure ein selbständiges Individuum gewesen, würde etwas *d*-Säure in Lösung gehen; sie würde also einen größeren Gehalt besitzen und Rechtsdrehung zeigen.

Stellt man einerseits eine wäßrige Lösung dar, die sowohl mit *d*- wie *l*-Säure gesättigt ist, und andererseits eine mit synthetischer, inaktiver Säure gesättigte Lösung, so besitzen die beiden Lösungen denselben Gehalt an Säuren, nämlich (bei 20°) 9.01 g auf 100 g Wasser und dasselbe spezifische Gewicht, nämlich $d_{20\text{vac.}}^{20} = 1.02391$.

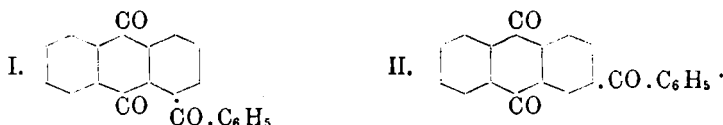
Alle diese Tatsachen bestätigen das Ergebnis des Prof. Goldschmidt, daß die synthetische Säure ein pseudo-racemisches Konglomerat ist.

94. Alfred Schaarschmidt: Über Benzoyl-anthrachinone.

[I. Chemisches Institut der Universität und Techn.-chem. Inst. der Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. April 1915.)

Kondensiert man die Chloride der 1- bzw. 2-Anthrachinon-carbonsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumchlorids unter den üblichen Bedingungen, so erhält man in bequemer Weise 1- bzw. 2-Benzoyl-anthrachinone (vergl. Formel I und II).



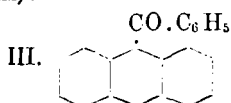
Die Absicht, diese Körper auf dem umgekehrten Wege, d. h. durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anthrachinon, darzustellen, ist naturgemäß nicht durchführbar, da es unmöglich ist, in der Friedel-Craftsschen Synthese den zu kondensierenden Kohlenwasser-

¹⁾ Roozeboom, Ph. Ch. 28, 494 [1899].

²⁾ Dieses Verhalten, daß die aktive Säure in der gesättigten Lösung der inaktiven Säure unlöslich ist, habe ich, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, bei der Reindarstellung der aktiven Komponenten benutzt.

stoff durch Anthrachinon zu ersetzen. Man könnte aber, um den Bedingungen der Friedel-Craftsschen Synthese gerecht zu werden, an Stelle des Anthrachinons das Anthracen verwenden und versuchen, die entstehenden Benzoyl-anthracene durch Oxydation in Benzoyl-anthrachinone überzuführen. Perrier¹⁾, der jene Reaktion zuerst studiert hat, fand, daß das Einwirkungsprodukt von Benzoylchlorid auf Anthracen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff aus zwei isomeren Benzoyl-anthracenen vom Schmp. 143° und 75° besteht, deren Aluminiumchlorid-Doppelverbindungen in Schwefelkohlenstoff verschieden leicht löslich sind, wodurch eine Trennung beider möglich wurde. Perrier, der später noch ein drittes isomeres Benzoylanthracen vom Schmp. 203° isolierte²⁾, hat über die Stellung, die das Benzoylradikal in seinen isomeren Benzoyl-anthracenen einnimmt, nichts mitgeteilt.

Unabhängig von Perrier habeu dann Lippmann und Fleißner³⁾ diese Reaktion genauer studiert und über die Stellung des Benzoylrestes im Anthracenkern Klarheit geschaffen. Sie fanden, daß als Hauptprodukt der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anthracen mittels Aluminiumchlorids in Schwefelkohlenstoff Anthraphenon vom Schmp. 148° entsteht, während als Nebenprodukt ein Dibenzoylanthracen, dessen Schmelzpunkt über 300° liegt, erhalten wird. Dieses Anthraphenon vom Schmp. 148° ist zweifellos identisch mit dem von Perrier erhaltenen Produkt vom Schmp. 143°. Lippmann und Keppich⁴⁾ haben den Körper der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig unterworfen, wobei nur Anthrachinon und Benzoesäure sich bildeten. Damit war das Produkt vom Schmp. 148° als *meso*-Benzoylanthracen (Formel III):



hinlänglich charakterisiert⁵⁾.

Die Bildung der von Perrier beschriebenen zwei isomeren Benzoyl-anthracene vom Schmp. 75° und 203° haben Lippmann und Keppich nicht beobachtet. Doch konnten sie unter bestimmten Arbeitsverhältnissen außer dem bereits genannten Dibenzoylanthracen

¹⁾ Thèse inaugurale de la Faculté des Sciences de Paris, 1896.

²⁾ B. 33, 816 [1900].

³⁾ B. 32, 2249 [1899].

⁴⁾ B. 33, 3086 [1900].

⁵⁾ Vergl. auch Lippmann und Pollak, B. 34, 2766 [1901], wo eine bequeme Darstellungsmethode für das *meso*-Benzoylanthracen beschrieben ist, bei der anstatt Aluminiumchlorid Zinkstaub als Kondensationsmittel benutzt wird.

in ziemlicher Menge ein Tribenzoyl-anthracen (Schmp. über 300°) isolieren, welches bei gelinder Oxydation mit Chromsäure in Eisessig »eine dem Anthrachinon dem Äußern nach sehr ähnliche Substanz, die in verfilzten Nadeln krystallisierte, und sich bei 255—256° verflüssigte«, lieferte. Leider haben die genannten Autoren dieses Produkt aus Mangel an Substanz nicht näher untersuchen können. Es wäre dann nämlich möglich gewesen, dieses Oxydationsprodukt mit den in vorliegender Arbeit beschriebenen Benzoyl-anthrachinonen zu vergleichen und so seine Konstitution festzustellen. Die von Lippmann und Keppich am Schlusse ihrer Beschreibung der Oxydation des erwähnten Tribenzoyl-anthracens gemachte Bemerkung: »Bei Behandlung mit überschüssiger Chromsäure konnte schließlich Anthrachinon und Benzoesäure erhalten werden« spricht allerdings nicht für die Annahme, daß einer der Benzoylreste jenes Tribenzoyl-anthracens in einem der beiden seitlichen Benzolringe des Anthracens gesessen haben könnte. Falls dies nämlich der Fall wäre, dürfte Anthrachinon als Oxydationsprodukt kaum zu erwarten sein. Angaben über eine Oxydation der von Perrier erhaltenen isomeren Benzoyl-anthracene vom Schmp. 75° und 203° liegen überhaupt nicht vor, doch ist anzunehmen, daß in ihnen der Benzoylrest in einen der beiden seitlichen Benzolringe des Anthracens eingetreten ist.

Unter diesen Umständen war es nicht geraten, die Benzoyl-anthrachinone auf dem eben beschriebenen Wege¹⁾ darzustellen.

Die Benzoyl-anthrachinone nun, die man auch als Phthaloyl-benzophenone auffassen kann, zeigen in ihrem Verhalten Reduktionsmitteln gegenüber prinzipielle Unterschiede und sollen daher im Folgenden beschrieben werden.

Die Kondensation der beiden 1- und 2-Anthrachinon-carbonsäurechloride mit aromatischen Kohlenwasserstoffen geht bei dem 2-Isomeren mit bemerkenswerter Leichtigkeit vor sich, und Ausbeute und Reinheit der Reaktionsprodukte lassen nichts zu wünschen übrig. Das isomere 1-Anthrachinon-carbonsäurechlorid und noch mehr die daraus erhältlichen 1-Benzoyl-anthrachinone dagegen sind viel empfindlicher gegenüber Aluminiumchlorid, weshalb ein zu hohes und langes Erhitzen zu vermeiden ist. Die Ausbeute ist geringer und das Rohprodukt in der Regel unter anderem durch ein in wäßrigem Alkali mit blau-grüner Farbe lösliches Nebenprodukt verunreinigt, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.

Beide Benzoyl-anthrachinone sind in reinem Zustande ungefärbte oder ganz schwach bräunlich gefärbte gut krystallisierende Verbindun-

¹⁾ Auf die Benzoyl-anthracene soll später noch zurückgekommen werden.

gen. Die Ortsbestimmung der 1-Isomeren, als 1,4-Diketonen, ist durch Überführung in ein *o*-Diazin mittels Hydrazins leicht zu bewerkstelligen. Diese *o*-Diazine (vergl. Formel IV) besitzen intensiv gelbe Farbe.



Die Lösungen in wäßrigem, alkalischem Hydrosulfit sind nach den bisherigen Erfahrungen bei den 1-Benzoyl-anthrachinonen rot, unterscheiden sich also in dieser Hinsicht nicht vom Anthrachinon selbst. Die 2-Isomeren dagegen liefern teils intensiv blaugüne, teils rotbraune Küpen.

Hervorstechende Unterschiede aber zeigen die beiden isomeren Verbindungsreihen bei der Reduktion in saurer Lösung. Löst man nämlich 1-Benzoyl-anthrachinon in konzentrierter Schwefelsäure und setzt einige Stäubchen Kupfer- oder Aluminiumbronze oder auch Zinkstaub zu, so entsteht alsbald bei gewöhnlicher Temperatur, rascher noch beim Erwärmen auf ca. 40° eine intensiv grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen intensiv violetten bis violettblauen Niederschlag liefert. Diese Reaktion ist typisch für alle bisher dargestellten 1-Benzoyl-anthrachinone und äußerst empfindlich. Es genügen ganz geringe Mengen dieser Anthrachinonderivate, um die erwähnten Färbungen hervorzubringen.

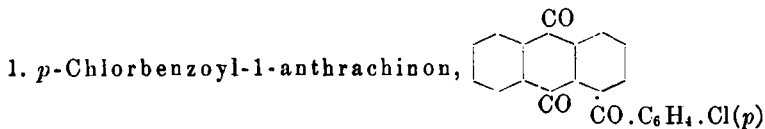
Die isomeren 2-Benzoyl-anthrachinone dagegen zeigen diese Farbreaktion nicht. Ihre Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure verändern sich bei Zusatz von Kupfer- oder Aluminiumbronze auch beim Erwärmen kaum und scheiden beim Verdünnen mit Wasser ganz schwach gelb gefärbte Reduktions-Produkte aus. Diese letzteren lösen sich zum größten Teile glatt in Alkali mit schwach gelber Farbe auf, während bei Zusatz von Natriumhydrosulfit zur alkalischen Lösung kein Farbumschlag eintritt. Beides Hinweise, daß hier die Reduktion in der Hauptsache zu Anthranolderivaten geführt hat, die in Alkali löslich sind und die Liebermannsche Reaktion nicht mehr geben¹⁾.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des Anthrachinon-1-carbonsäurechlorids wurden jeweils zehn Teile Anthrachinon-1-carbonsäure und neun Teile

¹⁾ Über die Natur dieser Reduktionsprodukte soll später Näheres berichtet werden.

Phosphorpentachlorid in dreißig Teilen Benzol $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht, die Reaktionsmasse der Krystallisation überlassen, das Säurechlorid kalt abgesaugt und mit wenig Benzol und dann mit Äther gewaschen. Dieses Säurechlorid wurde ohne weitere Reinigung auf die Benzoyl-anthrachinone verarbeitet. Man kann auch die Darstellung des Säurechlorids und die Weiterkondensation mittels Aluminiumchlorids in einer Lösung durchführen unter Verwendung einer entsprechend größeren Menge des betreffenden Kohlenwasserstoffes. Die auf diese Weise erhaltenen Rohprodukte sind jedoch unreiner, und die Ausbeute ist geringer.



35 g Anthrachinon-carbonsäurechlorid werden in 180 g Chlorbenzol suspendiert und dazu bei $15-20^\circ$ innerhalb ca. $\frac{1}{2}$ Stunde 40 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid in drei Portionen zugesetzt und die Masse unter Einhaltung obiger Temperatur ca. eine weitere halbe Stunde durchgeschüttelt. Das Carbonsäurechlorid geht dabei allmählich mit brauner Farbe in Lösung, und es scheidet sich bei stärkerem Abkühlen ein feinkrystallinischer, brauner Niederschlag aus, der sich jedoch bald unter Selbsterwärmung auf 25° und Salzsäure-Entwicklung wieder löst. Man läßt bei 25° noch $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und erwärmt dann unter Chlorcalcium-Abschluß 3 Stunden lang auf $40-60^\circ$, läßt über Nacht im Ölbad erkalten, gießt die olivgrüne Reaktionsmasse auf Eis und destilliert nach Zugabe von 40 ccm Salzsäure das überschüssige Chlorbenzol mit Dampf über. Das zurückbleibende, graublau gefärbte Rohketon wird filtriert und mit Salzsäure und heißem Wasser gewaschen. Man kocht nun das Rohprodukt dreimal bezw. solange mit verdünntem Ammoniak aus, bis das Filtrat nicht mehr grün gefärbt ist. Dabei geht Anthrachinon-carbonsäure sowie ein mit grüner Farbe lösliches Nebenprodukt in Lösung. Das so erhaltene Rohketon enthält in geringer Menge ein sehr hartnäckig anhaftendes Nebenprodukt, welches durch direkte Krystallisation schwer zu entfernen ist. Folgende Arbeitsweise wurde am besten befunden. Man saugt den Niederschlag scharf ab und kocht ihn, ohne ihn zu trocknen, mit 375 ccm Eisessig auf, läßt erkalten und saugt das Rohketon von der violettbraun gefärbten Lauge ab. Dann erhitzt man den ungelösten Rückstand in 700 ccm Eisessig zum Sieden unter Zusatz von etwas Tierkohle und filtriert siedend heiß ab. Bei langsamem Abkühlen des Filtrates scheidet sich

das reine *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon in Form schwach bräunlich-gelb-gefärbter, prächtig glänzender Plättchen vom Schmp. 238° (unkorr.) ab, die filtriert und mit Alkohol gewaschen werden. Man erhält 25 g Keton. Das Keton löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe. Auf Zusatz einiger Stäubchen Kupferbronze nimmt diese Lösung bald intensiv grüne Farbe an und scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen intensiv violettblauen Niederschlag aus. Die Lösung in alkalischem Natriumhydrosulfit ist rot gefärbt.

0.1189 g Sbst.: 0.3159 g CO₂, 0.0407 g H₂O. — 0.1893 g Sbst.: 0.5027 g CO₂, 0.0636 g H₂O. — 0.1802 g Sbst.: 0.0735 g AgCl.

C₂₁H₁₁O₃Cl. Ber. C 72.72, H 3.20, Cl 10.23.
Gef. » 72.46, 72.27, » 3.83, 3.76, » 10.09.

Bei den Vorversuchen zur Reinigung des nach dem Auskochen mit Ammoniak erhaltenen Rohketons wurde von einem Ansatz dieses Rohprodukt zunächst zweimal mit der ca. 6-fachen Menge Alkohol ausgekocht. Als dann das erhaltene rot gefärbte Pulver viermal mit der je 6-fachen Menge Eisessig nacheinander ausgekocht wurde und die einzelnen Extrakte für sich der Krystallisation überlassen wurden, lieferte die erste Krystallisation ein rotes Produkt, das bei weiterem zweimaligen Krystallisieren aus Eisessig ein schneeweißes Pulver vom konstanten Schmelzpunkt von 177° gab, während die anderen Extrakte direkt Keton vom Schmp. 237—238° lieferten. Dieser Körper vom Schmp. 177° scheint das isomere *o*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon zu sein. Die Chlorbestimmung ergab annähernde Werte (berechnet Chlor für C₂₁H₁₁O₃Cl: 10.23, gefunden: 9.56). Von dem oben erhaltenen Hauptprodukt, das als *p*-Chlorbenzoylderivat angesprochen wurde, unterscheidet sich der Körper vom Schmp. 177° durch seine orange gelbe Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure und ferner durch sein Verhalten gegenüber alkalischem Natriumhydrosulfit, indem er nur wenig mit oranger Farbe löslich ist. Doch gibt die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls auf Zusatz von Kupferbronze eine grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen blauvioletten Niederschlag abscheidet. Dieses Nebenprodukt soll noch näher untersucht werden.

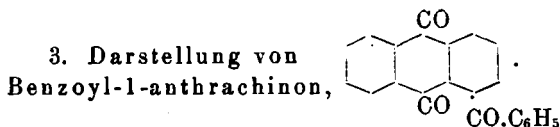
2. *o*-Diazin aus *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon und Hydrazin (Formel IV).

1.8 g *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon wird in 50 ccm Toluol zum Sieden erhitzt, die Lösung dann abgekühlt und mit 1.5 ccm Hydrazinhydrat versetzt. Es scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag von *o*-Diazin aus. Man erhitzt ca. ¼ Stunde zum Sieden, läßt erkalten, saugt das gelbe Produkt ab und wäscht mit Alkohol nach. Aus Eisessig erhält man gelbe Nadeln. Die Ausbeute ist quantitativ. In Schwefelsäure löst sich das *o*-Diazin mit roter Farbe. In organischen

Lösungsmitteln löst sich das Diazin mit grüner Fluorescenz. Der Schmelzpunkt liegt noch über 300°.

0.1282 g Sbst.: 9.15 ccm N (23.5°, 759.5 mm).

$C_{21}H_{11}ON_2Cl$. Ber. N 8.17. Gef. N 8.21.

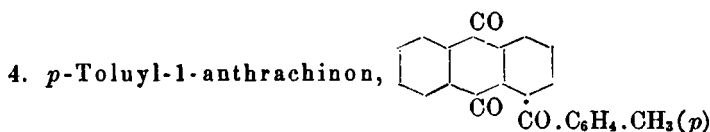


Dieser Körper wird in gleicher Weise, wie bei der Darstellung des Chlorderivates angegeben, aber unter Verwendung von Benzol erhalten. Die Ausbeute ist etwas geringer. Das reine Keton stellt ein schwach gelblichweißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 229° dar. Die Lösung in alkalischem Hydrosulfit ist rot, in konzentrierter Schwefelsäure schwach gelb. Die letztere wird auf Zusatz von Kupferbronze grün und scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen intensiv blauvioletten Niederschlag ab.

0.1164 g Sbst.: 0.3432 g CO_2 , 0.0440 g H_2O .

$C_{21}H_{12}O_3$. Ber. C 80.77, H 3.88.

Gef. > 80.42, > 4.23.



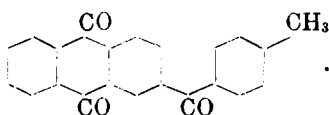
40 g Anthrachinon-1-carbonsäure werden mit 36 g Phosphorpentachlorid in 150 ccm Toluol zum Sieden erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Nach dem Erkalten werden noch 150 ccm Toluol zugegeben und in die Lösung bei 15—20° in 1/2 Stunde 40 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid eingetragen. Die Weiterverarbeitung der Reaktionsmasse geschah in gleicher Weise, wie für die Darstellung des *p*-Chlorbenzoyll-1-anthrachinons angegeben wurde. Es wurden 20 g reines Keton erhalten. Das *p*-Toluyll-1-anthrachinon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 200° und besteht aus fächerartigen, farblosen, dicken Plättchen. In organischen Lösungsmitteln löst sich der Körper in der Hitze leicht auf. Die Lösung in wäßrigem, alkalischem Natriumhydrosulfit ist rot. Mit Schwefelsäure erhält man eine gelbe, auf Zusatz von Kupfer oder Aluminium eine grüne Lösung, die mit Wasser einen blauen Niederschlag ausscheidet.

0.1021 g Sbst.: 0.3025 g CO₂, 0.0441 g H₂O.

C₂₂H₁₄O₃. Ber. C 80.98, H 4.33.
Gef. » 80.80, » 4.84.

Das in gleicher Weise aus Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid und Anisol erhaltene *p*-Methoxybenzoyl-1-anthrachinon schmilzt bei 269° und gibt in konzentrierter Schwefelsäure mit Aluminium ebenfalls eine grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen blauen Niederschlag abscheidet.

5. *p*-Toluyll-2-anthrachinon,



Zu 50 g in 400 ccm Toluol suspendiertem Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid fügt man innerhalb einer halben Stunde bei 40—45° 50 g feinpulverisiertes Aluminiumchlorid und erhitzt darauf die braune Reaktionsmasse noch 4 Stunden auf 65—75°. Man gibt nach dem Erkalten auf Eis, versetzt mit 50 ccm Salzsäure und treibt das Toluol mittels Dampfs über. Das im Kolben zurückbleibende weiße Rohketon wird mit verdünntem Ammoniak zweimal ausgekocht und nach dem Waschen getrocknet. Ausbeute 58 g (Theorie 60 g). Aus Toluol krystallisiert, schmilzt das reine Keton bei 181—182°. Seine Küpe ist intensiv grün, besitzt aber keinerlei Affinität zur Pflanzenfaser. Die Lösung in Schwefelsäure ist schwachgelb und verändert ihre Farbe bei Zusatz von Kupferpulver kaum.

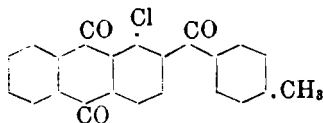
Kondensiert man das Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid mit *m*-Chlor-toluol, so resultiert ein Keton, dessen Küpe rotbraun gefärbt ist.

Analyse des *p*-Toluyll-2-anthrachinons vom Schmp. 181—182°.

0.1146 g Sbst.: 0.3385 g CO₂, 0.0426 g H₂O.

C₂₂H₁₄O₃. Ber. C 80.98, H 4.33.
Gef. » 80.56, » 4.16.

6. 1-Chlor-2-toluyll-anthrachinon,



25 g 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure¹⁾ werden in 250 ccm Toluol mit 22 g Phosphorpentachlorid $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt und

¹⁾ Für die Überlassung einer sehr schönen Probe dieser Verbindung spreche ich auch hierdurch der Direktion der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld meinen verbindlichsten Dank aus.

Über die Darstellung der 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure vergl. D.R.-P. 250742 (Bad. Anil. u. Soda-Fabrik).

zur abgekühlten Lösung 22 g Aluminiumchlorid unter gutem Schütteln zugesetzt. Das Aluminiumchlorid löst sich unter gleichzeitiger Bildung eines braunen Niederschlages auf. Nachdem 2 Stunden auf 50—70° erhitzt worden war, wurde, wie unter 5. angegeben, aufgearbeitet. Das erhaltene Rohketon wurde aus 350 ccm Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle krystallisiert, wobei 19 g schön krystallisierte, schwach bräunlich gefärbte Kryställchen resultierten. Der Schmelzpunkt des nochmals aus Eisessig krystallisierten Ketons liegt bei 193°. Die Lösung in alkalischem Hydrosulfit ist rotbraun gefärbt.

0.1252 g Sbst.: 0.0475 g AgCl.

$C_{22}H_{13}O_3Cl$. Ber. Cl 9.83. Gef. Cl 9.40.