

0.1612 g Sbst.: 0.1215 g BaSO₄. — 0.1419 g Sbst.: 0.1017 g BaSO₄. —
0.1980 g Sbst.: 8.15 ccm N (20°, 764 mm).

C₁₃H₁₄O₄.NSCl. Ber. S 10.16, N 4.45.

Gef. » 10.35, 10.18, » 4.75.

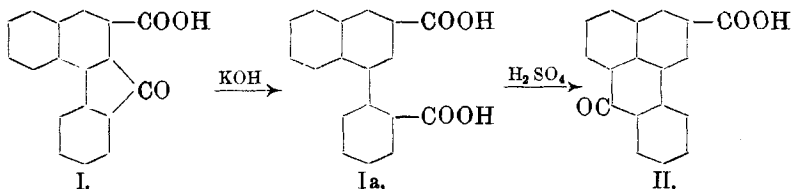
Hrn. Dr. O. Tropowitz, der uns die Mittel zur Ausführung der Arbeit zur Verfügung stellte, sagen wir an dieser Stelle den besten Dank.

121. Alfred Schaarschmidt und Johann Herzenberg: Über Umlagerungsreaktionen in der Anthrachinon-Fluorenon- Reihe.

[Aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 27. März 1918.)

Wie der Eine von uns vor einiger Zeit¹⁾ mitgeteilt hat, läßt sich das Fluorenon-Derivat der Formel I leicht umlagern in das Benzanthron-Derivat der Formel II nach folgendem Schema:

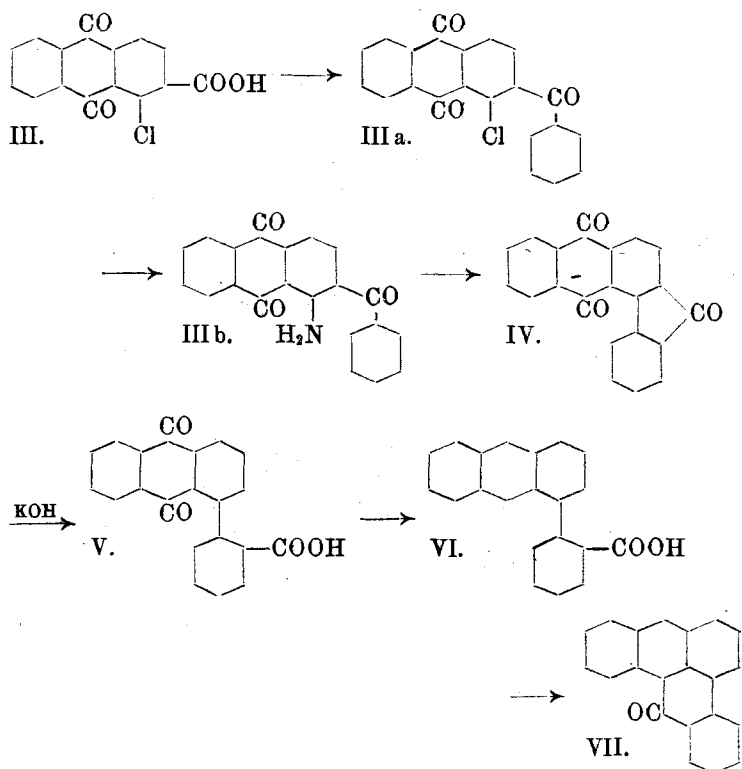


Es wurde nun versucht, die Reaktion auf ein ähnlich konstituiertes Anthrachinon-fluorenon zu übertragen, um auf diese Weise zu neuen hochmolekularen, sonst nicht zugänglichen Ketonen zu gelangen. Zu diesem Behufe wurde das ebenfalls noch unbekannte Fluorenon der Formel IV aus 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure nach dem Schema der Formeln III → IIIa → b → IV dargestellt. Daß diese Umsetzung zum Anthrachinon-2.1-fluorenon führen würde, war nicht ohne weiteres vorauszusehen, da bekanntlich die 1-Diazoniumverbindungen des Anthrachinons, welche in 2-Stellung substituiert sind, sehr leicht Dianthrachinonyl, bezw. Substitutionsprodukte desselben, liefern²⁾. Das Anthrachinon-2.1-fluorenon wurde jedoch in recht guter Ausbeute erhalten.

¹⁾ Schaarschmidt, B. 50, 249 [1917].

²⁾ Vergl. die Überführung von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon in 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl, D. R.-P. 184495 (B. A. S. F.). R. Scholl, B. 40, 1697 [1907].

Wir haben dann versucht, durch Aufspaltung des Fluorenon-Ringes mit KOH, Reduktion der entstandenen Säure (V.) zum Anthracenderivat (VI.) und von diesem durch Abspaltung von Wasser zu dem noch unbekanntem Produkt der Formel VII zu gelangen, welches, da es sowohl den Phenanthrenchinonrest als auch den Anthracenrest enthält, Interesse beanspruchte. Nach den Erfahrungen, die bei der Aufspaltung des Fluorenon-Ringes der Allochrysoketon-carbonsäure (Formel I und II) gemacht worden waren, konnte angenommen werden, daß auch hier die Spaltung nicht am Benzol-, sondern am Anthrachinonrest eintreten würde, daß also vorzugsweise das Produkt der Formel V sich bilden würde. Folgendes Schema erläutert diese Reaktionen:



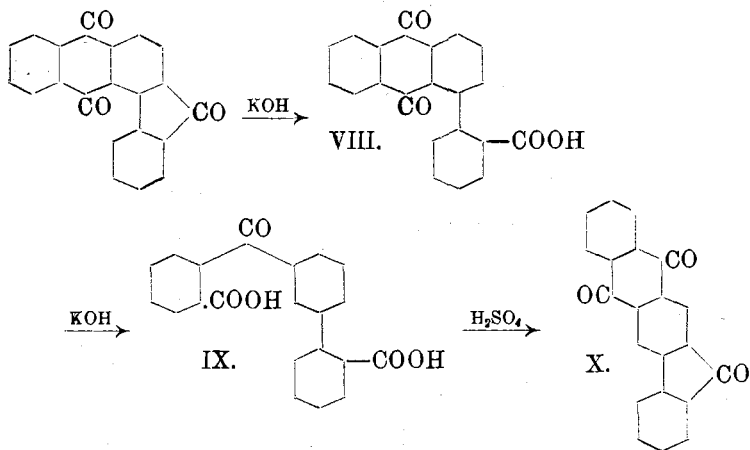
Aus äußeren Gründen teilen wir im Folgenden die bei Verfolgung dieses Planes erhaltenen vorläufigen Resultate schon jetzt mit.

Wir fanden, daß die Aufspaltung des Anthrachinon-2.1-fluorenon's der Formel IV nicht bei der Bildung einer Monocarbonsäure stehen bleibt, sondern daß Produkte entstehen, die beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln nicht mehr das Ausgangsmaterial zurückzubilden vermögen. Darauf deutet schon die Analyse der Silbersalze des Spaltproduktes hin. Sicherem Aufschluß erhielten wir, als das Spaltprodukt mit Schwefelsäure erhitzt wurde; es entstand dabei ein Körper, der aus Nitro-benzol Krystalle vom Schmp. 351° lieferte, während das Ausgangsmaterial einen Schmp. von 317° zeigt. Auch löste sich das neue Produkt in alkalischer Natriumhydrosulfit-Lösung, nicht wie das Anthrachinon-2.1-fluorenon mit roter, sondern mit grüner Farbe. Diese Fähigkeit zur Küpenbildung kann als Beweis für das Vorhandensein eines Anthrachinonrestes angesehen werden, so daß also in dem neuen Körper die Gruppierung des angegliederten Benzoylenrestes zum Anthrachinonring eine andere sein muß als im Ausgangskörper, und es war nicht unmöglich, daß ein isomeres Anthrachinon-fluorenon, und zwar das 2.3-Isomere, entstanden sei. Zum Beweise haben wir daher aus der 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure das Anthrachinon-2.3-fluorenon dargestellt.

Die Eigenschaften dieses Fluorenon's stimmen mit denen unseres Kondensationsproduktes völlig überein; auch zeigte die Mischprobe beider Substanzen den unveränderten Schmelzpunkt von 351° .

Die Entstehung dieses Körpers gestattet einen Einblick in die Konstitution der bei der Kalischmelze gebildeten Spaltprodukte. Hatte die Analyse der (nicht ganz reinen) Ag-Salze der Spaltsäuren Zahlen ergeben, die zwischen den für die Mono- und Dicarbonsäure berechneten lagen, hatte ferner die charakteristische Rotfärbung, welche die alkalische Lösung des Spaltproduktes beim Erwärmen mit Natriumhydrosulfit zeigte, das Vorhandensein geringer Mengen einer einbasischen Säure von der Formel VIII wahrscheinlich gemacht, da in der Kalischmelze die Aufspaltung des Fluorenonringes sicher in erster Linie eintreten wird, so wurde durch die Bildung des Anthrachinon-2.3-fluorenon's bei der Kondensation der ursprünglichen Spaltsäure mit konzentrierter Schwefelsäure unzweifelhaft bewiesen, daß die Einwirkung des Kalihydrats nicht dabei stehen geblieben ist, vielmehr es zu einer einseitigen Aufspaltung des Anthrachinonkerns gekommen war, unter Bildung beträchtlicher Mengen einer Dicarbonsäure von der Formel IX, da nur dieses Produkt befähigt ist, durch Abspaltung von Wasser das isomere Anthrachinon-2.3-fluorenon zu liefern.

Die Umwandlung des Anthrachinon-2.1-fluorenon's vom Schmp. 317° geht demnach wie folgt vor sich:



Aus dem bei der Kondensation mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Rohprodukt konnte ferner eine Säure isoliert werden, die, aus Toluol umkrystallisiert, hellgelbe Kryställchen vom Schmp. 240° lieferte, daher nicht identisch mit der angewandten Spaltsäure sein kann. Eine Analyse derselben war infolge zu geringer Substanzmenge vorläufig nicht möglich.

Die Lösung dieser Säure in Natriumhydrosulfit ist intensiv rot gefärbt, was auf das Vorhandensein des Anthrachinonkerns als solchen hinweist. Vielleicht handelt es sich hierbei um eine einbasische Säure, die als Zwischenprodukt bei der Kondensation der Dicarbonsäure zum Anthrachinon-2.3-fluorenon auftritt und den unaufgespaltenen Anthrachinonkern enthält.

Versuchs-Teil.

1. Darstellung von 1-Chlor-2-benzoyl-anthrachinon (Formel IIIa).

16.5 g 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure werden mit 90 ccm Toluol und 16 g Phosphorpentachlorid eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Aus der entstandenen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Säurechlorid in hellgelben Nadeln aus, welche abgenutscht und mit Benzol und Äther nachgewaschen werden. Ausbeute an krystallisiertem Produkt: 15 g. Das fein gepulverte Säurechlorid wird in 100 ccm Benzol aufgenommen und in die erhaltene Suspension innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden unter kräftigem Schütteln 16 g feinpulverisiertes Aluminiumchlorid eingetragen. Sodann wird unter öfterem Umschütteln während 4 Stunden im Wasserbade auf 60° erwärmt.

Nach dem Eintragen in Eis und Abdestillieren des überschüssigen Benzols mit Wasserdampf wird das erhaltene, hellgelb gefärbte Rohketon mit Salzsäure und hierauf mit verdünnter Sodalösung ausgekocht und schließlich aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält 12 g 1-Chlor-2-benzoyl-anthrachinon in Form schöner, gelber Blättchen vom Schmp. 196°.

0.1915 g Sbst.: 0.5079 g CO₂, 0.0567 g H₂O.

C₂₁H₁₁O₃Cl (346.6). Ber. C 72.72, H 3.20.

Gef. » 72.33, » 3.31.

2. Darstellung von 1-Amino-2-benzoyl-anthrachinon (Formel IIIb).

8.5 g 1-Chlor-2-benzoyl-anthrachinon werden mit 50 ccm absolutem Alkohol und 22 ccm wäßrigem Ammoniak im Autoklaven 5 Stunden auf 170—175° erhitzt. Nach dem Abnutschen des Autoklaven-Inhalts erhält man 8 g schöner, orangeroter Krystalle, die durch Auskochen mit Wasser von Salmiak befreit wurden und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig 7.5 g roter Nadeln vom Schmp. 190° lieferten.

0.2095 g Sbst.: 0.5896 g CO₂, 0.0777 g H₂O. — 0.2393 g Sbst.: 8.6 ccm N (16°, 757 mm).

C₂₁H₁₃O₃N (327.15). Ber. C 77.1, H 3.9, N 4.29.

Gef. » 76.76, » 4.15, » 4.22.

3. Darstellung von Anthrachinon-2.1-fluorenon (Formel IV).

30 g rohes, getrocknetes 1-Amino-2-benzoyl-anthrachinon werden fein gepulvert und in 330 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen auf ca. 60° gelöst. In die entstandene dunkelgrüne Lösung werden, nach dem Erkalten auf 5—10°, 250 g nitroser Schwefelsäure, entsprechend ca. 8 g NaNO₂, unter gutem Rühren allmählich zugefügt. Das Zufließen derselben wird derart geregelt, daß die Temperatur der Flüssigkeit während der Diazotierung 17—22° nicht übersteigt und das Ende der Diazotierung daran erkannt, daß eine Probe, in Wasser eingebracht, kein rotes Produkt mehr ausfallen läßt. Danach wird noch ³/₄ Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gerührt.

Zur Abscheidung der Diazoniumverbindung gießt man die Lösung in dünnem Strahl auf Eis, wobei man die Zugabe von Lösung und Eis so reguliert, daß eine Temperatur von etwa 35° nicht überschritten wird. Sodann rührt man in diese schwefelsaure Suspension 10 g nach Gattermann dargestelltes Kupferpulver ein. Man bringt auf das Wasserbad und rührt häufig durch, wobei sich das Fluorenon

unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung als braungelber Niederschlag ausscheidet. Nach etwa zweistündigem Stehen auf dem Wasserbade wird aufgeköcht, abgenutscht, mit heißem Wasser gewaschen und von den letzten Kupferspuren durch Erwärmen mit 2-proz. Salpetersäure befreit.

Die Ausbeute an trockenem Produkt beträgt 29 g. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, liefert dasselbe goldgelbe Blättchen vom Schmp. 317°. Das Anthrachinon-2.1-fluorenon ist in Alkohol und Äther schwer, in Toluol, Pyridin und insbesondere Nitrobenzol leicht löslich. Die mit Natriumhydrosulfit erhaltene Küpe ist intensiv rot.

0.1904 g Sbst.: 0.5651 g CO₂, 0.0572 g H₂O.

C₂₁H₁₀O₃ (310.09). Ber. C 81.29, H 3.25.

Gef. » 80.94, » 3.36.

4. Kalischmelze des Anthrachinon-2.1-fluorenons.

Verschiedene Vorversuche zeigten, daß man bei der Kalischmelze mindestens auf eine Temperatur von 220—230° hinaufgehen muß, da bei niedriger Temperatur eine Einwirkung auf das Fluorenon nur in sehr geringem Maße stattfindet. Im Nickeltiegel werden 80 g Ätzkali unter Zusatz von 4 ccm Wasser zum Schmelzen gebracht und auf 220—225° erhitzt. In die Schmelze werden innerhalb einer halben Stunde unter gutem Umrühren 8 g fein gepulvertes Anthrachinon-2.1-fluorenon eingerührt. Nach dem Eintragen wird die entstandene blauviolette Schmelze noch 10 Minuten bei der gleichen Temperatur gerührt, darauf mit Wasser aufgeköcht und die erhaltene rote Lösung von geringen Mengen violetter Flocken abfiltriert. Das erkaltete Filtrat scheidet beim Ansäuern mit einem Überschuß von Salzsäure braungelbe Flocken aus, die abfiltriert und getrocknet werden. Durch Umkrystallisation hat sich aus diesem Spaltprodukt kein einheitliches Material erhalten lassen. Diese rohe Spaltsäure schmilzt, im Röhrchen erhitzt, sehr unscharf bei 115—120°. Über den Schmelzpunkt erhitzt, erfolgt eine lebhafte Gasentwicklung (wahrscheinlich Kohlensäure) unter starkem Aufblähen der Substanz.

Die mit Natriumhydrosulfit erhaltene Küpe ist, ähnlich der des Anthrachinons, intensiv rot gefärbt. Auch ist die Menge dieses neuen, bei der Kalischmelze des Anthrachinon-2.1-fluorenons gebildeten, nicht faßbaren Spaltprodukts gering. Der Grund dafür ist jedenfalls darin zu suchen, daß weitgehende Zersetzung auch bei dem Anthrachinonrest eintritt und Spaltprodukte entstehen, die beim Ansäuern der alkalischen Lösung nicht mehr ausfallen. Beispielsweise konnten wir aus dem Filtrat der Spaltsäure nicht unbedeutende Mengen von Benzoesäure isolieren, die durch den Schmelzpunkt und

sonstige Eigenschaften charakterisiert wurden. Bei einem Versuch, der 0.4 g Spaltsäure lieferte, konnten wir aus dem Rest 0.05 g Benzoesäure erhalten.

5. Kondensation der rohen Spaltsäure mit konzentrierter Schwefelsäure.

Die Säure wurde in der 10-fachen Menge Schwefelsäure gelöst, zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, sodann 10 Tage bei gewöhnlicher Temperatur belassen. Das beim Eingießen in Wasser und Filtrieren erhaltene Produkt war in Lauge nurmehr zum Teil löslich; auch in niedrig siedenden Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol usw. war nur noch ein Teil der Substanz, ganz im Gegensatz zur ursprünglichen Spaltsäure, löslich. Es wurde das Rohprodukt mit Alkohol ausgekocht und siedend heiß filtriert. Der unlösliche Rückstand wurde aus Nitro-benzol umkrystallisiert und rotgelbe Nadelchen vom Schmp. 351° erhalten. Dieser Körper ist in Alkali vollkommen unlöslich. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure scheidet beim Verdünnen mit Wasser orangegelbe Flocken aus. Diese letzteren lösen sich in alkalischer Natriumhydrosulfit-Lösung mit intensiv grüner Farbe, im Gegensatz zum Anthrachinon-2.1-fluorenon, welches unter diesen Bedingungen eine rote Küpe lieferte.

Aus Mangel an Substanz konnte eine Analyse nicht durchgeführt werden. Wir haben zur Charakterisierung des hochschmelzenden Kondensationsprodukts das Anthrachinon-2.3-fluorenon aus 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure auf demselben Wege wie oben für das Anthrachinon-2.1-fluorenon angegeben worden ist, hergestellt. Das entstandene, orange-gelb gefärbte Rohfluorenon wurde aus Nitrobenzol krystallisiert und Blättchen erhalten, die in Übereinstimmung mit dem von Ullmann und Dasgupta¹⁾ erhaltenen Produkt bei 351° schmelzen. Die Mischung dieses Fluorenons mit dem Körper vom Schmp. 351°, den wir aus dem Spaltprodukt des Anthrachinon-2.1-fluorenons mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten hatten, zeigte einen unveränderten Schmelzpunkt von 351°. Dadurch ist die Identität beider Körper unzweifelhaft festgestellt.

Aus der beim Auskochen des rohen Kondensationsprodukts mit Alkohol erhaltenen Lösung scheiden sich beim Erkalten noch geringe Mengen von Fluorenon ab, die von demselben abfiltriert wurden. Das Filtrat hinterläßt, zur Trockne eingedampft, einen gelben Rückstand, der, aus Toluol umkrystallisiert, hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 235—240° liefert. Der Körper ist also noch unrein. Da er

¹⁾ B. 47, 553 [1914].

in Alkali mit hellroter Farbe in Lösung geht und aus dieser Lösung in gelben Flocken wieder ausgefällt wird, stellt er offenbar eine Säure dar, die jedoch mit der Dicarbonsäure, die als Ausgangssubstanz zur Kondensation diente, wegen seines hohen Schmelzpunktes nicht identisch sein kann. Seine Lösung in Natriumhydrosulfid ist intensiv rot gefärbt.

Über die vermutliche Konstitution dieser hochschmelzenden Säure wurde im theoretischen Teil berichtet.

122. Wilhelm Wislicenus und Ernst A. Bilhuber: Reduktion des Formyl-phenyl-essigsäure-methylesters zum Tropasäure-methylester.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. Mai 1918.)

E. Müller¹⁾ hat kürzlich die Reduktion des Formyl-phenyl-essigsäure-äthylesters mit Aluminium-amalgam zu einer »neuen Synthese der Tropasäure« benutzt. Das Verfahren ist der von H. Wislicenus und L. Kaufmann²⁾ früher mitgeteilten Reduktion des Oxalessigesters und der des Formyl-bernsteinsäureesters³⁾ nachgebildet. Da wir die gleiche »Synthese der Tropasäure« schon vor einigen Jahren⁴⁾ durchgeführt und dabei den noch unbekanntem Methylester der Tropasäure gewonnen haben, so sei der Versuch kurz beschrieben. Da im hiesigen Laboratorium die Arbeiten über die von E. Müller auch erwähnten Naphthyl-formyl-essigesters⁵⁾ fortgesetzt werden, so soll auch mitgeteilt werden, daß deren Reduktion im Rahmen dieser Versuche liegt.

Verwendet wurde als Ausgangsmaterial der Formyl-phenyl-essigsäure-methylester⁶⁾, von dem 4 g in der 10-fachen Menge absolutem Äther gelöst und mit einem reichlichen Überschuß von Aluminium-amalgam (»aktiviertes Aluminium« von H. Wislicenus⁷⁾) versetzt wurden. Hierauf wurde langsam und tropfenweise unter Umrühren Wasser zugegeben, bis nach mehreren Stunden die Eisen-

¹⁾ B. 51, 252 [1918].

²⁾ B. 28, 1325 [1895]; J. pr. [2] 54, 60 [1896].

³⁾ W. Wislicenus, Böklen, Reuthe, A. 363, 359 [1908] (von E. Müller angeführt).

⁴⁾ Ernst A. Bilhuber, Dissertat., Tübingen 1915, S. 41.

⁵⁾ W. Wislicenus und Elvert, B. 49, 2820 [1916].

⁶⁾ W. Wislicenus, A. 413, 206 [1916].

⁷⁾ H. Wislicenus, J. pr. [2] 54, 54 [1896].