

#### 4. K. Fries und E. Auffenberg: Über einen neuartigen Abbau in der Anthrachinon Reihe.

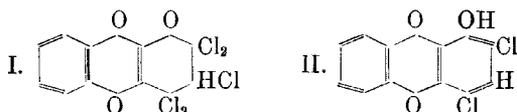
[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 20. November 1919.)

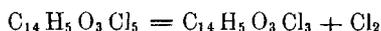
Der Abbau von Anthrachinon-Derivaten zu solchen des  $\alpha$ -Naphthochinons durch oxydative Spaltung eines seitlichen Kerns ist bereits mehrere Male vollzogen worden<sup>1)</sup>. Dagegen ist uns aus der Literatur kein Fall bekannt, daß eine Aufspaltung des mittleren Kernes eintritt, die zur Bildung von *o*-Benzoyl benzoesäure oder Abkömmlingen derselben führt.

Im Folgenden bringen wir ein Beispiel dieser Art zur Kenntnis.

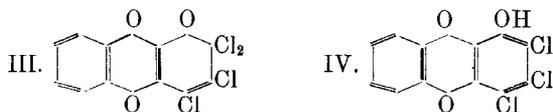
Das Chlorhydrat des  $\alpha$ -Amino-anthrachinons wird durch erschöpfende Chlorierung in 1-Keto-2.2.3.4.4-pentachlor-1.2.3.4-tetrahydro-anthrachinon (I.) verwandelt, aus dem durch Reduktion mit Zinnchlorür das 2.4-Dichlor-1-oxy-anthrachinon (II.) entsteht.



Auch beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid in Eisessiglösung wird die Pentachlorverbindung reduziert. Es bildet sich jetzt aber das 2.3.4-Trichlor-1-oxy-anthrachinon (IV.). Der Verlauf dieser nach der Gleichung:



verlaufenden Reduktion ist wahrscheinlich der, daß zunächst thermische Spaltung in Chlorwasserstoff und die Tetrachlor-ketoverbindung (III.) eintritt<sup>2)</sup>. Diese zerfällt dann unter Mitwirkung von 1 Molekül Wasser in das Trichlor-oxy-anthrachinon (IV.) und unterchlorige Säure, die von dem Ammoniumchlorid aufgebraucht wird.



<sup>1)</sup> M. Bamberger und Praetorius, M. 23, 688 [1902]; Dimroth und Schultze, A. 411, 339 [1916]; R. Scholl und A. Zinke, B. 51, 1419 [1918]; 52, 1142 [1919].

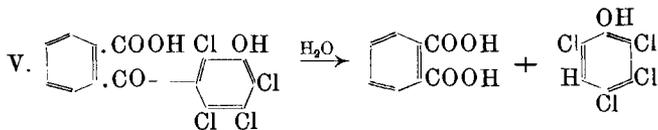
<sup>2)</sup> Diese thermische Spaltung läßt sich nachweisen. Die bei 141° schmelzende Trichlorverbindung wird später beschrieben.

Die Trichlor-oxyverbindung ist nicht das einzige Produkt dieser Reaktion. Nebenher entsteht eine Säure  $C_{14}H_6O_4Cl_4$ , in die das Pentachlor-keton (I.) nahezu restlos verwandelt wird, wenn man es mit konz. Schwefelsäure vorsichtig bis zur Lösung erhitzt. Summarisch wird der Vorgang durch die Gleichung:



wiedergegeben.

Die Verbindung  $C_{14}H_6O_4Cl_4$  ist eine Monooxy-carbonsäure, denn sie gibt bei der Acetylierung ein sodalösliches Monoacetat. Sie kann nur unter Aufspaltung des mittleren Kernes entstanden sein, weil eine Oxy-carbonsäure, die durch Aufspaltung eines seitlichen Kernes sich bildet, fünf Sauerstoffatome im Molekül enthalten müßte. Da beim Erhitzen der Verbindung mit konz. Schwefelsäure auf höhere Temperatur leicht Spaltung in Phthalsäure und 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol erfolgt, so besteht kein Zweifel, daß die *o*-[2.3.4.6-Tetrachlor-5-oxy-benzoyl]-benzoesäure (V.) vorliegt:



Dieser Abbau eines Derivates des  $\alpha$ -Oxy-anthrachinons in ein Derivat der *o*-[Oxy-benzoyl]-benzoesäure und weiter in Phthalsäure und ein gechlortes Phenol ist die Umkehrung des zuerst von Baeyer und Caro<sup>1)</sup> vollzogenen Aufbaues des  $\alpha$ -Oxy-anthrachinons aus Phenol und Phthalsäure.

Ueber den wahren Verlauf der Umwandlung des Pentachlor-ketons (I.) in die Säure V sind wir noch nicht im Klaren. Das Trichlor-oxy-anthrachinon (IV.) erleidet die Spaltung nicht, es scheidet sich aus seiner Lösung in konz. Schwefelsäure auf Wasserzusatz unverändert wieder aus. Auch die aus  $\beta$ -Amino-anthrachinon durch Chlorierung entstehende isomere Pentachlorverbindung (VI.) erleidet beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure keine Veränderung.

Nach unserer Meinung findet die leichte Aufspaltbarkeit des mittleren Ringes in der Pentachlorverbindung (I.) ihre Erklärung durch das Vorhandensein der Gruppierung  $CO.C:(C):CO$ .

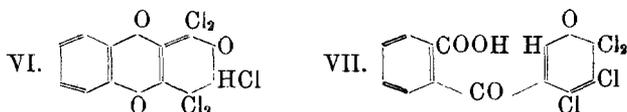
Eine Spaltung im Sinne der Gleichung:



erscheint uns regelrecht.

<sup>1)</sup> B. 7, 968 [1874].

Nun wird beim Erwärmen des Penta-chlorketons (I.) mit konz. Schwefelsäure ohne Zweifel zunächst wieder thermische Spaltung in Chlorwasserstoff und das Tetrachlor-keton (III.) erfolgen. Wird dieses unter dem Einfluß heißer Schwefelsäure nach dem obigen Schema gespalten, dann entsteht eine der Formel VII. entsprechende Verbindung. Daß diese sich dann in die *o*-[Tetrachlor-oxy-benzoyl]-benzoesäure (V.) umlagert, das ist nicht überraschend. Solche Umwandlungen hydroaromatischer Keto-ketonchloride in isomere, gechlorte Phenole sind schon früher beobachtet worden<sup>1)</sup>.



Trotz vieler Bemühungen ist es uns bisher aber nicht gelungen, das Zwischenprodukt der Formel VII. zu fassen und damit den Beweis für unsere Auffassung von dem Verlauf der Spaltung zu erbringen.

### Versuche.

#### 1-Keto-2.2.3.4.4-pentachlor-1.2.3.4-tetrahydro-anthra-chinon (I.).

1 Tl. 1-Amino-anthrachinon kocht man mit 20 Tln. Eisessig auf, setzt 1 Tl. konz. Salzsäure hinzu und läßt unter Schütteln erkalten. Dann leitet man Chlor ein, bis der ausgeschiedene Krystallbrei vollkommen in Lösung gegangen ist und die Lösung auch nach mehrstündigem Stehen kein Chlor mehr aufnimmt. Aus der rötlich gefärbten Flüssigkeit scheiden sich derbe, schwach gelb gefärbte Krystalle ab, die durch Beimengungen oftmals rosafarben sind. Aus der Mutterlauge gewinnt man beim Abdunsten nochmals die gleichen Krystalle.

Durch gründliches Auswaschen mit verd. Salzsäure befreit man das Reaktionsprodukt von beigemengtem Ammoniumchlorid, trocknet es und reinigt es, indem man seine Chloroformlösung nach und nach mit Petroläther versetzt, bis keine Krystallabscheidung mehr erfolgt. Die Ausbeute ist eine recht gute. Aus Eisessig krystallisiert die Ketoverbindung in farblosen, rhombischen Täfelchen, die zwischen 166° und 168° unter schwacher Zersetzung schmelzen. In Chloroform und in Benzol leicht löslich, mäßig in Eisessig und in Alkohol, schwer in Benzin und Petroläther.

0.1264 g Sbst.: 0.2275 g AgCl. — 0.1518 g Sbst.: 0.2733 g AgCl.

$C_{14}H_5O_3Cl_5$ . Ber. Cl 44.51. Gef. Cl 44.50, 44.52.

<sup>1)</sup> A. 389, 345 [1912].

In starker, heißer Salpetersäure löst sich das Keton und fällt beim Erkalten der Lösung unverändert wieder aus. Auch aus seiner Lösung in kalter konz. Schwefelsäure wird es auf Wasserzusatz unverändert zurückerhalten. Beim Erhitzen seiner Schwefelsäure-Lösung erleidet es dagegen Spaltung in die weiter unten beschriebene Säure.

Während die reine Pentachlorverbindung sich ohne Zersetzungsercheinungen aus Eisessig umkrystallisieren läßt, erleidet das Rohprodukt der Chlorierung beim Kochen mit diesem Lösungsmittel eigenartige Umwandlungen. Der größere Teil wird zum 2.3.4-Trichlor-1-oxy-anthrachinon reduziert; daneben entsteht die gleiche Säure, die beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure gebildet wird. Wir fanden, daß das dem rohen Chlorierungsprodukt beigemengte Ammoniumchlorid die Reduktion bewirkt. Wodurch die Spaltung zur Säure verursacht wird, ist uns noch nicht klar.

Durch Zinnchlorür wird das Keton zum

#### 2.4-Dichlor-1-oxy-anthrachinon (II.)

reduziert. Die Eisessiglösung des Pentachlor-ketons versetzt man mit Zinnchlorür-Eisessig, bis ein deutlicher Überschuß des Chlors nachweisbar ist. Das Reduktionsprodukt scheidet sich in feinen, orangefarbenen Nadeln aus, die, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 242° schmelzen. In Alkohol schwer löslich, besser in Eisessig und in Benzol, sehr schwer in Benzin.

0.1142 g Sbst.: 0.1123 g AgCl.

$C_{14}H_6O_3Cl_2$ . Ber. Cl 24.20. Gef. Cl 24.31.

Die Dichlorverbindung bildet leuchtend rote, in Wasser schwer lösliche Alkalisalze.

#### 2.3.4-Trichlor-1-oxy-anthrachinon (IV).

15 g des rohen Chlorierungsproduktes werden mit 200 ccm Eisessig 1 Stde. gekocht. Zunächst geht alles in Lösung, und diese färbt sich rot. Bald aber beginnt die Abscheidung der orangefarbenen Nadeln des Trichlor-oxy-anthrachinons, deren Menge bei fortgesetztem Kochen zunimmt. Ausbeute 7.5 g.

Aus dem reinen Pentachlor-keton erhält man dasselbe Reduktionsprodukt, wenn man seine Eisessiglösung mit Ammoniumchlorid längere Zeit kocht.

Man reinigt die Trichlorverbindung durch Umkrystallisieren aus Eisessig. Schmp. 214°. In Alkohol und in Benzin schwer löslich, leichter in Eisessig und in Benzol.

0.1201 g Sbst.: 0.1577 g AgCl. — 0.1914 g Sbst.: 0.1463 g AgCl.

$C_{14}H_5O_3Cl_3$ . Ber. Cl 32.48. Gef. Cl 32.47, 32.36.

Die leuchtend roten Alkalisalze der Trichlorverbindung sind in Wasser schwer löslich.

Auffällig ist die große Beständigkeit des Reduktionsproduktes gegen heiße rauchende Salpetersäure und gegen heiße konz. Schwefelsäure. Mit beiden geht es in Lösung, wird durch Wasser aber wieder unverändert ausgefällt. Auch gegen Chlor ist es im Gegensatz zum entsprechenden Trichlor- $\alpha$ -naphthol merkwürdig widerstandsfähig. Man kann stundenlang Chlor in die Eisessiglösung einleiten, ohne daß eine Veränderung wahrzunehmen ist.

Wird die Eisessig-Mutterlauge der aus dem rohen Chlorierungsprodukt gewonnenen Trichlorverbindung mit Wasser gefällt und die krystalline Ausscheidung nach dem Trocknen mit Chloroform ausgezogen, dann hinterbleiben 3.2 g der im Folgenden beschriebenen Säure.

*o*-[2.3.4.6-Tetrachlor-5-oxy-benzoyl]-benzoesäure (V.).

1 Tl. der Pentachlor-ketoverbindung wird mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure langsam unter Schütteln erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Es entweicht Salzsäure, und die Flüssigkeit färbt sich rotbraun.

Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Reaktionsprodukt scharf abgesaugt und schwefelsäure-frei gewaschen. Die rötlich gefärbte rohe Säure reinigt man, indem man sie in verdünnter Sodalauge löst, von ungelösten bräunlichen Flocken abfiltriert, das Filtrat mit Tierkohle auf etwa 80° erwärmt und nach nochmaliger Filtration ansäuert. Die Säure scheidet sich jetzt rein weiß ab. Aus 20 g der Pentachlorverbindung erhält man 16 g Säure.

Sie läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren und wird dann in kleinen, langsam auskrystallisierenden Drusen erhalten, die zwischen 277° und 278° schmelzen.

In Alkohol leicht löslich, schwerer in Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform und Benzin.

0.1979 g Sbst.: 0.3216 g CO<sub>2</sub>, 0.0325 g H<sub>2</sub>O. — 0.2376 g Sbst.: 0.3837 g CO<sub>2</sub>, 0.0384 g H<sub>2</sub>O. — 0.1408 g Sbst.: 0.2121 g AgCl. — 0.1628 g Sbst.: 0.2462 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 44.23, H 1.59, Cl 37.33.

Gef. » 44.32, 44.04, » 1.84, 1.85, » 37.27, 37.42.

Die Säure bildet ein in Natronlauge schwer lösliches, gelblich gefärbtes Natriumsalz, das mit Wasser leicht in Lösung geht. Beim Kochen mit 50-proz. Kalilauge bleibt sie unverändert, ebenso beim Behandeln mit Zinnchlorür.

Acetylverbindung. Mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure gewonnen. Aus Eisessig prismatische Krystalle vom Schmp. 213°.

0.1407 g Sbst.: 0.2338 g CO<sub>2</sub>, 0.0307 g H<sub>2</sub>O. — 0.1002 g Sbst.: 0.1359 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 45.51, H 1.91, Cl 33.62.

Gef. » 45.32, » 2.44, » 33.54.

Das Acetat ist sodalöslich. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird es zur ursprünglichen Verbindung verseift.

Spaltung der Säure. Die Säure wird mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure so hoch erhitzt, bis eine deutliche Gasentwicklung einsetzt, und diese Temperatur dann etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde beibehalten. Dann gießt man in Wasser und treibt die entstandene Phthalsäure mit Wasserdampf über.

Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit kann man das 2.3.4.5-Tetrachlor-phenol<sup>1)</sup> durch Ausäthern gewinnen. Aus ganz wenig Eisessig läßt es sich umkrystallisieren und wird dann in langen, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 70° schmelzen (Zincke und Wahlbaum 67°, Zincke und Schaum 65.5°).

0.1103 g Sbst.: 0.2734 g AgCl. — 0.0996 g Sbst.: 0.2460 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OCl<sub>4</sub>. Ber. Cl 61.17. Gef. Cl 61.29, 61.07.

Den Schmelzpunkt des Benzoats fanden wir bei 116° (Zincke und Wahlbaum 113—115°, Zincke und Schaum 114.5°).

Aus 5 g Säure erhielten wir 1.25 g Phthalsäure und 1.3 g Tetrachlor-phenol.

## 5. Stefan Goldschmidt: Zur Kenntnis der Oxydation des Anilins. (I. Mittel. über Amin-Oxydation.)

[Aus den Chem. Instituten Greifswald und Würzburg.]

(Eingegangen am 17. November 1919.)

Unter den zahlreichen Oxydationsprodukten des Anilins kann man im wesentlichen drei Reihen festhalten, die monomolekularen, wie Phenyl-hydroxylamin, Nitro-benzol; die dimolekularen, wie Azobenzol, Azoxybenzol, Phenyl-chinondiimid, und die polymolekularen, wie Emeraldin und andere, die sicherlich durch weitere Verkettung und Sekundärreaktionen entstanden sind. Der genetische Zusammenhang, der zwischen diesen vielseitigen Reaktionsprodukten besteht, ist der leitende Gedanke der schönen Bambergerschen Untersuchun-

<sup>1)</sup> Zincke und Wahlbaum, A. 261, 246 [1891]; Zincke und Schaum, B. 27, 549 [1894].