

0.113 g Sbst.: 0.225 g CO<sub>2</sub>, 0.0454 g H<sub>2</sub>O. — 0.1033 g Sbst.: 16.7 ccm N (25°, 743 mm). — 0.121 g Sbst.: 0.0696 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 54.2, H 4.2, N 17.3; S 8.0.  
Gef. » 54.3, » 4.4, » 17.5, » 7.9.

### Phenacylsulfon-carbohydrazon.

Wurde Phenacylsulfon statt mit Semicarbazid-Chlorhydrat mit freiem Semicarbazid in alkoholischer Lösung erhitzt, so entstand auch kein Disemicarbazon, sondern ein Stoff, der ein Mol. Harnstoff weniger enthält, also wohl das Carbazon C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C.CH<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,



welches in Alkohol und Äther sehr schwer löslich ist und bei 250° schmilzt.

0.1071 g Sbst.: 0.2246 g CO<sub>2</sub>, 0.045 g H<sub>2</sub>O. — 0.121 g Sbst.: 17.2 ccm N (22°, 740 mm). — 0.1046 g Sbst.: 0.0671 g BaSO<sub>4</sub>.

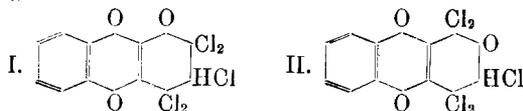
C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. C 57.3, H 4.4, N 15.7, S 8.9.  
Gef. » 57.2, » 4.7, » 15.6, » 8.8.

## 21. K. Fries und W. Hartmann: Abbaureaktionen in der Anthrachinon-Reihe.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 3. November 1920.)

In der ersten, diesen Gegenstand betreffenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde über die Umwandlung der aus  $\alpha$ -Amino-anthrachinon durch Chlorierung entstehenden Verbindung (I.) in die *o*-[Tetrachloroxy-benzoyl]-benzoesäure (III.) berichtet; sie tritt durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure ein. Das der Pentachlor- $\alpha$ -keto-Verbindung I. isomere  $\beta$ -Keto-tetrahydro-anthrachinon-Derivat II, aus  $\beta$ -Amino-anthrachinon durch Chlorierung zu gewinnen, erleidet unter gleichartigen Bedingungen durch Schwefelsäure keine Veränderung.

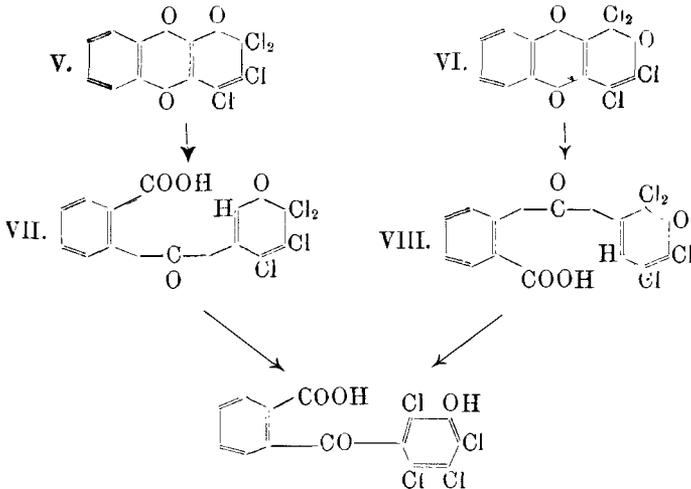


Versuche, die bezweckten, aus den Pentachlorverbindungen I. und II. durch Chlorwasserstoff-Abspaltung die Dihydro-anthrachinon-

<sup>1)</sup> B. 53, 23 [1920]. — Es wurde damals übersehen, daß A. Eckert und K. Steiner, B. 47, 2628 [1914], schon früher über eine Spaltung des mittleren Kernes im Anthrachinon durch energische Chlorierung mit Antimonpentachlorid berichtet haben.

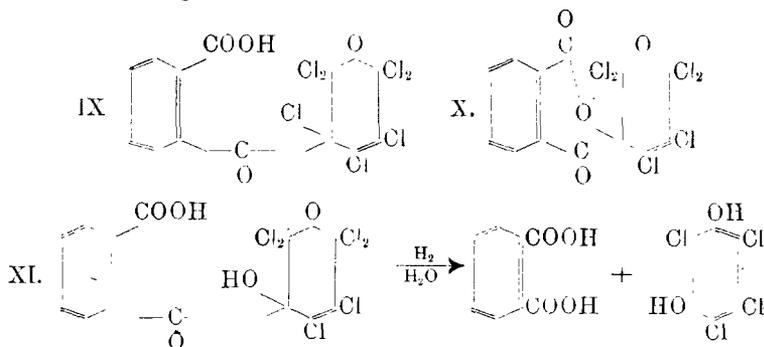


V. und VI. Während nun, wie wir oben ausführten, Natriumacetat allein in Eisessiglösung auf V. spaltend, auf VI. dagegen reduzierend einwirkt, verhindert die Anwesenheit des Chlors die Reduktion, und bei VI. tritt nun ebenfalls eine hydrolytische Aufspaltung des mittleren Kernes ein. Im einen Falle erfolgt diese Spaltung in *ortho*-Stellung im anderen in *para*-Stellung zum Carbonyl des seitlichen Ringes. Die dihydro-aromatischen Keto-ketonchloride VII. und VIII. wandeln sich aber, wie es in ähnlichen Fällen mehrfach beobachtet ist, gleich in isomere, rein aromatische Verbindungen um. Diese Umwandlung muß in beiden Fällen zum gleichen Reaktionsprodukt, der *o*-[Tetrachlor-oxy-benzoyl]-benzoesäure führen, die, wie wir schon erwähnten, mit Chlor in die Verbindung  $C_{14}H_4O_4Cl_6$  übergeht.



Das Studium der Verbindung  $C_{14}H_4O_4Cl_6$  führte zu dem Ergebnis, daß in ihr ein eigenartiges  $\delta$ -Lacton vorliegt, dem die Formel X. zukommt. Bei ihrer Entstehung aus der Säure III. durch Chlorierung muß man die Zwischenbildung eines Heptachlorids IX. annehmen, aus dem sie sich durch Chlorwasserstoff-Abspaltung bildet. Sie macht, wie man es von einem hydroaromatischen Keto-ketonchlorid erwarten muß, aus Jodkalium Jod frei und läßt sich leicht reduzieren. Wenn dabei die Säure III. zurückgebildet wird, dann entspricht dies Ergebnis dem bei der Reduktion einer Verbindung von der Formel X. zu erwartenden. Die dem Lacton zugehörige Oxyssäure XI. ist mit verdünnten Alkalien zu erhalten. Mit wasserentziehenden Mitteln entsteht aus ihr wieder das Lacton. Der Platz der Oxygruppe in der Oxyssäure ließ sich einwandfrei ermitteln:

Durch eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Eisessig-Zinnchlorür-Lösung wird die Säure, infolge gleichzeitig eintretender Reduktion und hydrolytischer Spaltung, in Phthalsäure und Tetrachlor-resorcin zerlegt.



Auffällig ist die tiefviolette Farbe, die beim Lösen der Oxysäure XI. in Sodalaug auftritt. Die Lösung in Natronlauge ist orangerot gefärbt.

### Versuche.

#### 1.1.3.4.4-Pentachlor-2-keto-1.2.3.4-tetrahydro-anthra-chinon (II.).

In 12 Tln. Eisessig fein verteiltes  $\beta$ -Amino-anthrachinon wird nach Zugabe von 1 Tl. rauchend. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor behandelt, bis das Reaktionsprodukt kein Chlor mehr aufnimmt. Zu Beginn der Reaktion benutzt man einen lebhaften Gasstrom, den man nachher mäßigt. Die Flüssigkeit wird warm und färbt sich zunächst dunkelbraun, später orange und dann hellgelb. Der größte Teil des Reaktionsgemisches gelangt unmittelbar zur Abscheidung, den Rest gewinnt man durch teilweises Verdunsten des Eisessigs. Von beigemengtem Ammoniumchlorid befreit man es durch Auswaschen mit verd. Salzsäure. Ausbeute 93 %. Zur Reinigung krystallisiert man aus Eisessig um. Glitzernde, gelbe Blättchen, die bei 213° schmelzen. In Eisessig und in Benzol mittel-schwer, in Benzin und Alkohol schwer löslich.

0.1463 g Sbst.: 0.2634 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}_5$ . Ber. Cl 44.51. Gef. Cl 44.54.

Beim längeren Kochen der Eisessig-Lösung der Pentachlorverbindung oder beim Erhitzen ihrer Lösung in konz. Schwefelsäure beobachtet man die Bildung von Reduktionsprodukten, Di- und Trichlor- $\beta$ -oxy-anthrachinon. Aus konz. Salpetersäure läßt es

sich unverändert umkrystallisieren. Von verd. Alkalien wird es bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam angegriffen, in der Wärme rasch unter Braunfärbung und weitgehender Zersetzung. Aus Jodkalium macht es Jod frei.

Durch Reduktion mit berechneten Mengen Zinnchlorür erhält man aus dem Keto-ketonchlorid 1.3-Dichlor-2-oxy-anthrachinon; beim Kochen seiner Eisessig-Lösung mit Natriumacetat gewinnt man 1.3.4-Trichlor-2-oxy-anthrachinon.

### 1.3-Dichlor-2-oxy-anthrachinon.

Zur heißen Eisessig-Lösung des vorher beschriebenen Pentachlorids gibt man tropfenweise die für die Bindung des abzuspaltenden Chlors nötige Menge Zinnchlorür, in Salzsäure gelöst. Das Reaktionsgemisch fällt man durch Wasserzusatz aus und reinigt es durch Umkrystallisieren aus Eisessig. Gelbe Nadeln, Schmp. 208°. In Eisessig, Alkohol und in Benzol ziemlich schwer löslich, in Benzin sehr schwer. Ausbeute 95 %.

0.1125 g Sbst.: 0.1104 g AgCl.

$C_{14}H_6O_3Cl_2$ . Ber. Cl 24.21. Gef. 24.28.

Mit Natronlauge, Sodalaugé oder Ammoniak erhält man schwer lösliche, rote Salze.

Acetylverbindung. Mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure gewonnen. Aus Eisessig gelbe Nadelchen, Schmp. 179°.

0.1133 g Sbst.: 0.0968 g AgCl.

$C_{16}H_8O_4Cl_2$ . Ber. Cl 21.17 Gef. Cl 21.14.

### 1.3.4-Trichlor-2-oxy-anthrachinon (IV.).

Zur siedenden Eisessig-Lösung von 40 g der Pentachlorverbindung fügt man 27 g Natriumacetat hinzu, hält weiter  $\frac{1}{4}$  Stde. im Sieden und gießt dann die heiße Lösung in Wasser. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in Form hellgelber Flocken aus. Es läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren. Gelbe Nadeln, Schmp. 252°. Mäßig löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin.

0.1574 g Sbst.: 0.2950 g  $CO_2$ , 0.0212 g  $H_2O$ . — 0.1340 g Sbst.: 0.1745 g AgCl.

$C_{14}H_5O_3Cl_3$ . Ber. C 51.31, H 1.54, Cl 32.49.

Gef. » 51.13. » 1.51, » 32.22.

Mit Alkalien entstehen schwer lösliche rote Salze.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Krystallisiert aus Eisessig in gelben Blättchen oder Nadelchen. Schmp. 174°.

0.1600 g Sbst.: 0.1863 g AgCl.

$C_{16}H_7O_4Cl_3$ . Ber. Cl 28.80 Gef. Cl 28.81.

Verbindung  $C_{14}H_4O_4Cl_6$  (X).

Zu einer Lösung von 10 g 2.2.3.4.4-Pentachlor-1-keto-tetrahydro-anthrachinon (I.) fügt man 20 g kryst. Natriumacetat und leitet dann sofort in die braungefärbte Flüssigkeit Cblor, wobei die Farbe wieder heller wird. Man chloriert solange, bis die Lösung sich beim Aufkochen nicht mehr dunkler färbt. Aus der mit Chlor gesättigten Lösung scheidet sich das Reaktionsprodukt in kleinen Kryställchen ab. Nach dem Absaugen der Mutterlauge befreit man es durch Auswaschen mit verd. Salzsäure von beigemengtem Natriumchlorid und krystallisiert zur Reinigung aus Eisessig um. Farblose Krystalle von Rhomboederform, die zwischen  $151^{\circ}$  und  $152^{\circ}$  schmelzen. In Benzol leicht löslich, in Eisessig mäßig leicht, schwerer in Alkohol, schwer in Benzin. Gegen Sodalösung ist das Lacton bei gewöhnlicher Temperatur beständig; von Natronlauge wird es unter Rotbraunfärbung gelöst. Dabei geht es zunächst in die nachher beschriebene Säure über.

0.1694 g Sbst.: 0.2321 g  $CO_2$ , 0.0182 g  $H_2O$ . — 0.1766 g Sbst.: 0.2401 g  $CO_2$ , 0.0192 g  $H_2O$ . — 0.1734 g Sbst.: 0.3312 g AgCl.

$C_{14}H_4O_4Cl_6$ . Ber. C 37.44, H 0.89, Cl 47.40.

Gef. » 37.38, 37.09, 1.21, 1.21, » 47.25.

Nach halbstündigem Kochen einer Eisessiglösung des Lactons mit Silberacetat war Chlorsilber nur in Spuren gebildet; das Lacton wurde unverändert zurückgewonnen.

Reduktion. Versetzt man die Eisessiglösung des Lactons mit Zinnchlorür-Eisessig, dann färbt sich die Flüssigkeit gelblich, wird beim schwachen Erwärmen aber farblos. Der auf Wasserzusatz entstehende Niederschlag schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei  $277^{\circ}$ . Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften entsprechen denen der *o*-[2.3.4.6-Tetrachlor-5-oxy-benzoyl]-benzoesäure (III). Mischschmp.  $278^{\circ}$ . Umgekehrt geht diese Säure beim Chlorieren ihrer Eisessiglösung wieder in das Lacton über, das sich so besonders leicht und rein gewinnen läßt.

Verbindung  $C_{14}H_6O_5Cl_6$  (XI)

Das Lacton wird in 70 Tln. kochendem Alkohol gelöst, die Lösung auf  $25^{\circ}$  abgekühlt und rasch mit soviel 2-n. Natronlauge versetzt, bis eine Probe auf Wasserzusatz klar bleibt. Nach  $\frac{1}{2}$  Min. fügt man zur tiefrot gewordenen Lösung konz. Salzsäure im Überschuß. Die Flüssigkeit wird zuerst hellgelb, dann milchig. Nach einigen Stunden haben sich aus der Lösung dichte Nadelbüschel der Oxsäure abgeschieden, daneben prismatische Krystalle des unveränderten Lactons. Von diesem läßt sich die Säure durch Auskochen

mit Benzol befreien. Den Rückstand krystallisiert man aus verd. Alkohol um. Nadelförmige oder derbe prismatische Krystalle. Schmp. 204° unter Zersetzung. In Alkohol leicht, in Benzol, Benzin und Chloroform sehr schwer löslich, in heißem Eisessig leicht, in kaltem schwer. Aus der Eisessig-Lösung scheidet es sich nur sehr langsam wieder aus.

0.0625 g Sbst.: 0.1157 g AgCl. — 0.0655 g Sbst.: 0.1205 g AgCl.

$C_{14}H_6O_5Cl_6$ . Ber. Cl 45.57. Gef. Cl 45.80, 45.51.

Die Oxysäure löst sich in Sodalaugae mit violetter Farbe; bei längerem Stehen wird die Lösung rot. In Natronlaugae löst sie sich mit orangeroter Farbe.

Es ist auffällig, daß die Säure, in der ein Keto-ketonchlorid vorliegt, aus Jodkalium in Eisessig-Lösung kein Jod frei macht.

Rückverwandlung in das Lacton. Die Oxysäure wird in 10 Tln. Essigsäure-anhydrid verteilt, einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzugefügt und das Ganze auf dem Wasserbad bis zur Lösung erwärmt. Das auf Wasserzusatz ausfallende Reaktionsprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 151° und zeigt auch sonst alle Eigenschaften des Lactons. Mischschmp. 151°.

Spaltung in Phthalsäure und Tetrachlor-resorcin. Die Oxysäure wird in 10 Tln. Eisessig verteilt, Zinnchlorür-Eisessig im Überschuß hinzugefügt und das Gemisch im Wasserbad vorsichtig erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Auf Wasserzusatz scheiden sich blättchenförmige Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin zwischen 138° und 140° schmelzen.

Das Filtrat wird mehrmals ausgeäthert, der Äther-Auszug öfters mit Wasser ausgeschüttelt und der Äther dann verdunstet. Der Rückstand ist ein Gemisch zweier Verbindungen, die sich durch Auskochen mit Gasolin (Fraktion 75—100°), in dem nur eine löslich ist, trennen lassen.

Die in Gasolin lösliche Verbindung krystallisiert aus Wasser in langen Nadeln, die bei 140° schmelzen. Sie ist identisch mit dem unmittelbar zur Abscheidung gekommenen Reaktionsprodukt. Sie ist in Soda und Natronlaugae farblos löslich. Die wäßrige Lösung wird durch Ferrichlorid blau gefärbt. Es liegt das Tetrachlor-resorcin<sup>1)</sup> vor.

0.0362 g Sbst.: 0.0840 g AgCl.

$C_6H_2O_2Cl_4$ . Ber. Cl 57.22. Gef. Cl 57.40.

Das Diacetat, mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt, schmilzt bei 144° (Zincke und Fuchs 145°).

<sup>1)</sup> Zincke und Fuchs, B. 25, 2689 [1892], fanden den Schmp. bei 141°.

Der in Gasolin unlösliche Rückstand erweist sich als Phthalsäure<sup>1)</sup>, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig rein ist.

Die Ausbeute an den Spaltungsprodukten entspricht annähernd der zu erwartenden.

Spaltung des 2.2.3.4.4-Pentachlor-1-keto-tetrahydro-anthracinons (I. mit Natriumacetat.

Bildung von *o*-[2.3.4.6-Tetrachlor-5-oxy-benzoyl]-benzoesäure (III.).

Die Umwandlung der Pentachlorverbindung in die Säure unter dem Einfluß konz. Schwefelsäure wurde in der ersten Mitteilung beschrieben. Wir fanden, daß sie auch durch Natriumacetat bewirkt wird.

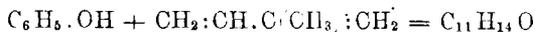
Zur Lösung von 1 Tl. der Pentachlorverbindung in Eisessig gibt man 3 Tle. Natriumacetat und kocht 1 Min. Die Lösung färbt sich dunkelbraun, und es scheidet sich Kochsalz aus. Auf Salzsäure-Zusatz erhält man das Reaktionsprodukt als gelblichen, krystallinen Niederschlag. Aus Eisessig umkrystallisiert schmilzt es bei 273°. Es ist die *o*-[Tetrachlor-oxy-benzoyl]-benzoesäure entstanden. Mischschmp. 273°.

## 22. L. Claisen: Über 2.2-Dimethyl-chroman.

[Mitteilung aus dem Laboratorium von L. Claisen in Godesberg a. Rh.]

(Eingegangen am 23. November 1920.)

Bei der Fortsetzung meiner Arbeiten über Allyl-phenole und deren Homologe (homolog im Allyl) bin ich auf eine interessante Kondensation gestoßen, die sich zwischen den gewöhnlichen *einwertigen Phenolen* und den *Butadienen* — angewandt wurden  $\beta$ -Methyl-butadien (Isopren) und  $\beta, \gamma$ -Dimethyl-butadien — vollzieht. Aus *Benzophenol* z. B. und *Isopren* wurde bei der Behandlung mit geeigneten Kondensationsmitteln neben alkalilöslichen Produkten (Phenolen) ein alkalilösliches Öl vom scharfen Siedepunkt 225° erhalten, das die Zusammensetzung  $C_{11}H_{14}O$  besaß, also aus den Reaktionskomponenten nach der einfachen Gleichung:



entstanden war. Die nähere Untersuchung des Körpers machte es wahrscheinlich, daß in ihm ein Chroman vorlag, und zwar ein Di-

<sup>1)</sup> Zu der Angabe in der ersten Mitteilung, daß die Phthalsäure mit Wasserdampf übergetrieben wird, bemerke ich ergänzend, daß die Lösung in konz. Schwefelsäure nur mit einem Teil Wasser verdünnt und dann gekocht wird, wobei die Phthalsäure glatt mit den Wasserdämpfen übergeht. Fries.