

2. Versuch: Zu einer ätherischen Lösung von 20 g Piperonal wird bei -15° eine ätherisch-methylalkoholische Lösung von 8 g Diazo-methan gegossen. Man erhält 20.4 g eines unter 9 mm Druck bei $135-145^{\circ}$ siedenden Öles, welches mit Wasserdampf destilliert wird. Destillat 14.2 g (B); Rückstand 4.1 g (C). C ist ein dickes Öl, aus dem noch etwas Piperonyl-aceton destilliert werden kann. B wird durch Destillation in 4 Fraktionen zerlegt. In den ersten 3 Fraktionen können Piperonal, Acetopiperon und Piperonyl-aceton nachgewiesen werden, in der 4. nur Piperonyl-aceton. Trotz sorgfältigen Suchens kann kein anderes Semicarbazon gefunden werden. Die 4 Fraktionen werden gemeinsam mit Natriumbisulfit behandelt. Bei der Destillation des im Äther verbliebenen Öles, das von Acetopiperon durch Ausfrieren befreit wird (bis auf etwa 5%), bleibt diesmal nur sehr wenig Rückstand. Das Öl ist vollkommen farblos und siedet unter 9 mm Druck bei $141-142^{\circ}$ (Analyse stimmt auf $C_{10}H_{10}O_3$). 1.2 g dieses Öles lassen, mit Piperidin erhitzt, nur 0.2 g nicht-basisches Produkt zurück. Der Piperidinoalkohol erstarrt beim Animpfen sofort zu einer etwas gefärbten Krystallmasse. Nach der Vakuum-Destillation liegt der Schmp. bei $42-43^{\circ}$ (bei 39° Erweichen) und zeigt mit dem Piperidinoalkohol aus Safrol-oxyd keine Depression.

Ein Versuch, die gesamten Ketone (und evtl. Aldehyde) mit Semicarbazid in alkoholischer Lösung in der Kälte abzuschneiden, mißlingt, da in der Kälte diese Abscheidung nicht annähernd quantitativ verläuft, bei höheren Temperaturen aber das Semicarbazid auch mit den oxydischen Produkten zu reagieren scheint.

196. Roland Scholl und Fritz Renner:

Über Anthrahydrochinon- α -carbonsäure-lactone (Unter Mitwirkung von Oskar Böttger, Sigfrid Hass und H. Kurt Meyer).

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 23. März 1929.)

I. Bildungsweisen.

In zwei vorangegangenen Mitteilungen wurde berichtet, daß Anthrahydrochinon- α -carbonsäuren durch Essigsäure-anhydrid leicht lactonisiert werden¹⁾, und daß man die dabei entstehenden Lactone auch direkt aus den Anthrachinon- α -carbonsäure-anhydriden (einfachen wie gemischten mit Essigsäure) mit Natriumhydrosulfit allein oder bei Gegenwart von verd. Ammoniak oder Eisessig erhalten kann²⁾.

Von diesen Darstellungsweisen leidet die erste an der Unzulänglichkeit, daß die Lactone der Anthrahydrochinon- α -monocarbonsäuren durch das Essigsäure-anhydrid leicht weiter in die Acetyl-derivate verwandelt werden (a. a. O.). Für die zweite kann, wie eine Vorschrift im folgenden Versuchs-teile zeigt, statt Natriumhydrosulfit und Eisessig mit Vorteil Zinkstaub und Eisessig verwendet werden; die Ausbeute beträgt aber auch dann kaum 40% d. Th. Da diese roten Lactone durch die Eigenschaft, blaue Salze zu bilden, Beachtung verdienen, haben wir nach neuen Darstellungsverfahren gesucht. Im folgenden soll zuerst über diese Versuche, dann über die Eigenschaften dieser merkwürdigen Verbindungen berichtet werden.

¹⁾ Scholl, Böttger, Hass, B. 62, 616 [1929].

²⁾ Scholl, Hass, Meyer, B. 62, 108, 113, 114 [1929].

Wir haben unsere Versuche zunächst an der Anthrachinon- und 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure angestellt und der Erwartung gemäß gefunden, daß die methylierte Säure um vieles leichter in das Lacton übergeht als die nicht-methylierte. Die Bildungsweisen der Lactone sind nach unseren Versuchen die folgenden (dazu die Formeln I und III):

1. Kurzes Erhitzen der Säuren mit Zinkstaub und Eisessig bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid. Bei längerem Erhitzen oder mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid allein erhält man in quantitativer Ausbeute die acetylierten Lactone.

2. Die Ester der beiden Säuren werden durch alkalische und saure Reduktionsmittel in die Lactone verwandelt, aber mit sehr verschiedener Leichtigkeit. Die Arylester beider Säuren werden sehr leicht durch Natriumhydrosulfit oder Zinkstaub und Ammoniak, am vorteilhaftesten durch Zinkstaub und siedenden Eisessig, über die Anthrahydrochinon-carbonsäure-ester in die Lactone verwandelt. Der letzte Weg kann neben dem aus den gemischten Essig-anthrachinon-carbonsäure-anhydriden mit Zinkstaub und Eisessig als die beste Darstellungsmethode bezeichnet werden. Wir haben auf diesem Wege das erste Lacton dieser Reihe dargestellt und den ersten Konstitutionsbeweis auf die Tatsache gründen können, daß die Verbindung aus dem *p*-Brom-phenylester brom-frei wie die aus dem Phenylester und mit dieser identisch war.

Von den Alkylestern reagieren nur die der 2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure in dieser Weise und auch nur zum kleinen Teile. Die Alkylester der nicht-methylierten Säure bilden kein Lacton, werden vielmehr über die leicht verseifbaren Anthrahydrochinon-carbonsäure-ester ausschließlich in die Anthrahydrochinon-carbonsäuren verwandelt.

Die besondere Eignung der Arylester ist nicht überraschend. Aroxyl ist infolge der starken Beanspruchung der Affinität des Sauerstoffs durch das Aryl nur lose an den Carboxyl-Kohlenstoff gebunden, wird daher leicht mit dem beweglichen Wasserstoff des benachbarten *meso*-Hydroxyls als Phenol herausgenommen.

Beim 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-methylester wird Lacton-Bildung auch mit konz. Schwefelsäure und Kupferpulver beobachtet. Das Lacton entsteht dabei aber nur vorübergehend und in sehr geringer Menge, da es durch die konz. Schwefelsäure rasch zur Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure aufgespalten und diese zu Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure oxydiert wird³⁾.

3. Aus den Säure-chloriden mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge (Versuch mit 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid).

4. Aus den Säure-amiden beim Erhitzen mit Natriumhydrosulfit und sehr verdünnter Natronlauge oder Eisessig. Die Reaktion entspricht der Lacton-Bildung aus γ -Oxy-fettsäure-amiden beim Erhitzen für sich oder mit Alkalien oder Säuren⁴⁾.

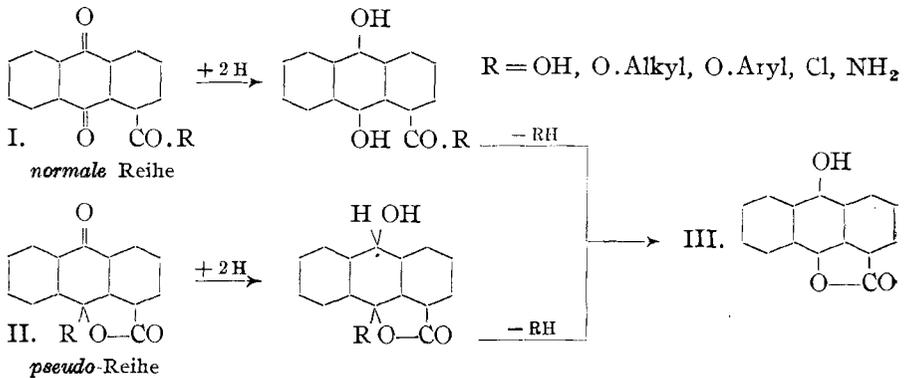
³⁾ Vielleicht wird es z. T. durch konz. Schwefelsäure und Kupferpulver auch weiter zu Methyl-anthranol-carbonsäure-lacton reduziert; vergl. dazu die Reduktion von Anthrachinon mit Metallpulvern und konz. Schwefelsäure über Anthrahydrochinon zu Anthon: Eckert, Pollak, Monatsh. Chem. **38**, 11 [1917].

⁴⁾ Fittig, A. **256**, 147 [1890].

Von den angeführten Bildungsweisen sind die bei Gegenwart von Alkalilauge und Ammoniak für die Darstellung nicht geeignet, weil die alkalischen Lösungen der Lactone an und für sich unbeständig und außerdem sehr luftempfindlich sind.

II. Konstitution der Anthrachinon- α -carbonsäuren, ihrer Ester, Chloride und Amide.

In der eingangs erwähnten Mitteilung⁵⁾ über die einfachen und gemischten Anthrachinon- α -carbonsäure-anhydride ist im Zusammenhange mit ihrer Umwandlung in die Anthrahydrochinon- α -carbonsäure-lactone die Frage erörtert worden, ob sie der normalen Reihe I oder der Oxy-lacton-Reihe II angehören, und zu Gunsten der normalen Reihe beantwortet worden. Dieselbe Frage kann man für die oben unter 1. bis 4. als Ausgangsstoffe benutzten Säuren, Ester, Säure-chloride und Säure-amide aufwerfen. Mit beiden Formelreihen läßt sich die Bildung der Lactone in Einklang bringen, wie aus folgender Darstellung ersichtlich:



Der Umstand, daß diese Säuren, Ester, Chloride und Amide durch Natriumhydrosulfit und Natronlauge oder Ammoniak verküpfbar sind, ist kein zwingender Grund für die Annahme der normalen Struktur I, da wir außer bei den Säuren die Anthrahydrochinon-Derivate nicht gefaßt und untersucht haben. Die küpen-artigen alkalischen Lösungen wenigstens der Ester und Chloride sind dafür zu veränderlich. Die Säure-amide sind aber durch Natriumhydrosulfit und Ammoniak nicht nur in küpen-artige Lösungen zu bringen, sondern werden aus diesen durch Luft unverändert wieder ausgeschieden. Das spricht eindeutig dafür, daß sie normale Anthrachinon-carbonsäure-amide I sind. Daß sie trotzdem in reinem Zustande weiß sind, was an und für sich zugunsten der *pseudo*-Form ausgelegt werden könnte, ist ein Beweis dafür, daß man aus der Farblosigkeit solcher Verbindungen keinen Schluß auf ihre Konstitution ziehen darf. Beim Vorliegen zweier isomerer Reihen von Verbindungen, wie sie in den Typen I und II für R = Aryl von uns verwirklicht worden sind⁶⁾, die sich von einem tautomeren oder in zwei desmotropen Formen auftretenden Grundkörper ableiten, und deren eine in ihren Hauptvertretern farblos, die andere blaßgelb ist, darf aus der Farblosigkeit eines neuen Abkömmlings nur bedingt auf die Zugehörigkeit zur

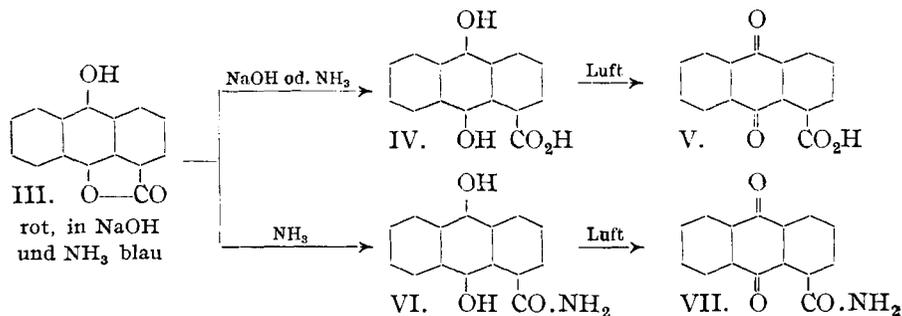
⁵⁾ Scholl, Hass, Meyer, B. 62, 108 [1929]. ⁶⁾ siehe eine spätere Mitteilung.

farblosen Reihe geschlossen werden. Aus diesem Grunde nehmen wir auch aus der Farblosigkeit der kürzlich beschriebenen reinen Anthrachinon-1.5-dicarbonensäure⁷⁾ keine Veranlassung, sie dem in den Derivaten mit R = Aryl farblosen Typus II zuzuzählen, halten sie vielmehr für eine normale Carbonsäure vom Typus I wie die blaßgelbe, längst bekannte Anthrachinon-1-carbonsäure und die in reiner Form hellgelbe, kürzlich beschriebene 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure⁸⁾, für die beide, eine andere als die normale Form anzunehmen, um so weniger Veranlassung vorliegt, als für die einfachen und gemischten Anhydride dieser Säuren die normale Struktur höchst wahrscheinlich gemacht werden konnte⁹⁾. Das gleiche gilt für das in reinem Zustande hellgelbe Anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid¹⁰⁾ und für das in reinem Zustande gelbe 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid¹¹⁾, eine Frage, auf die unten zurückzukommen sein wird.

Was schließlich die oben angeführten Ester dieser Säuren anlangt, so haben wir, wie aus der unmittelbar folgenden Abhandlung zu ersehen ist, für sie die normale Struktur einwandfrei beweisen können.

III. Eigenschaften der Lactone.

1. Die Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactone sind Verbindungen von zugleich phenolischen und lactonischen Eigenschaften. Selber von roter Farbe, werden sie leicht von wäßrigem Ammoniak, weniger leicht von Natronlauge (wegen der geringeren Löslichkeit der Natriumsalze in Natronlauge) und von Natriumcarbonat, mit lebhaft reinblauer Farbe gelöst und aus diesen Lösungen durch Säuren, auch Kohlensäure, wieder rot gefällt. Durch Essigsäure-anhydrid werden sie leicht in die orangefarbenen Acetyl-derivate verwandelt. In ihren blauen alkalischen Lösungen gehen sie mehr oder weniger rasch unter Wasser-Aufnahme in die roten Salze der Anthrahydrochinon-carbonsäuren (IV), in den blauen ammoniakalischen daneben unter Ammoniak-Aufnahme zum größeren Teil in Anthrahydrochinon-carbonsäure-amide (VI) über. Die roten Lösungen der letzteren scheiden an der Luft die Anthrachinon-carbonsäure-amide (VII) als weiße Pulver aus, während die roten Lösungen der anthrahydrochinon-carbonsäuren Salze an der Luft über olivgrüne Zwischenfarben in die fast farblosen Salz-Lösungen der Anthrachinon-carbonsäuren (V) übergehen:



7) Scholl, Hass, Meyer, B. **62**, 110 [1929]. In etwas größeren Krystallen erscheint die Säure schwach gelblich: Scholl, Böttger, Hass, B. **62**, 627 [1929].

8) Scholl, Wanka, B. **61**, 979 [1928].

9) Scholl, Hass, Meyer, B. **62**, 107 [1929].

10) Scholl, Seer, B. **55**, 116 [1922].

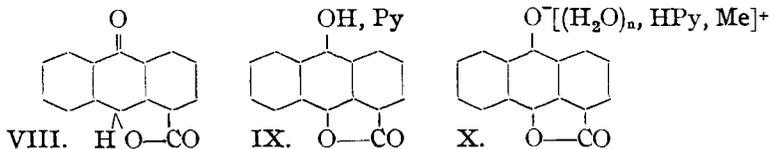
11) Scholl, Wanka, Klemm, B. **61**, 980 [1928].

2. Die bemerkenswerteste Eigenschaft der Lactone ist der erwähnte Farbenumschlag von rot in blau, wenn man sie in alkalische Lösung bringt. Lehrreich für die Beurteilung dieser Erscheinung ist das Verhalten des Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactons (III), $C_{15}H_8O_3$, gegen Pyridin und Wasser. Es löst sich in Pyridin schon bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich leicht mit der ihm selbst eigenen roten Farbe und scheidet sich aus heißer konzentrierter pyridinischer Lösung beim Erkalten in Form einer roten Pyridin-Verbindung $C_{15}H_8O_3 + 1 \text{ Py}$ aus. Versetzt man die rote pyridinische Lösung mit Wasser, so wird sie reinblau¹²⁾, die blaue Lösung beim Erhitzen oder durch viel Pyridin wieder rot. Bekanntlich entstehen die echten (heteropolaren) Salze schwächer positiver Metalle oder komplexer Metalle nur bei Gegenwart von Wasser und sind nur als Aquo-Salze beständig¹³⁾. Danach sind die genannten Erscheinungen wie folgt zu deuten: Das rote homöopolare Phenol-Lacton III wird durch Pyridin allein in die rote homöopolare Pyridin-Verbindung (Pseudosalz IX), durch Pyridin und Wasser in eine blaues heteropolares echtes Pyridiniumsalz X der hypothetischen heteropolaren Säure verwandelt, das in der Hitze oder mit viel Pyridin dissoziiert bzw. seine Elektrolyt-Natur verliert. Mit Ätznatron, Natriumcarbonat und Ammoniak entstehen unter allen Umständen sofort die blauen echten Salze (X)¹⁴⁾.

Der Übergang von rot in blau wäre danach eine Halochromie-Erscheinung, bedingt durch den Übergang eines an sich schon lebhaft farbigen (roten) Phenols in seine echten heteropolaren Salze, den Übergang eines Nicht-Elektrolyten in einen Elektrolyten von anderer Licht-Absorption. Es handelt sich um reversible Ionisationen, wie sie beim Übergang von Triarylmethylhaloiden in Triaryl-carboniumsalze und umgekehrt beim Behandeln mit Lösungsmitteln beobachtet werden¹⁵⁾.

Mit der Annahme elektropolarer Vorgänge als Ursache des Farbenumschlages von rot in blau ist die Behandlung der Frage nach den konstitutiven Ursachen nicht erschöpft. Es kommt nun, da für das rote Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton die Formel VIII eines 9-Oxanthron-(10)-1-carbonsäure-lactons wegen der Farblosigkeit des dieser Formel entsprechenden 9-Aryl-9-oxanthron-(10)-1-carbonsäure-lactone¹⁶⁾ ausgeschlossen ist, zweierlei in Frage.

a) Das freie Lacton und seine rote Pyridin-Verbindung entsprechen, wie eben angenommen, den homöopolaren Formeln III bzw. IX, die blauen Salze der heteropolaren Formel X.



¹²⁾ Diese blaue wäßrig-pyridinische Lösung wird alsbald durch hydrolytische Aufspaltung des Lactonrings und folgende Luft-Oxydation entfärbt.

¹³⁾ Hantzsch, Ztschr. Elektrochem. **29**, 234 [1923].

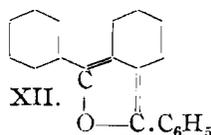
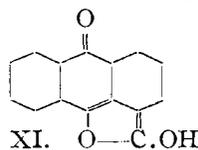
¹⁴⁾ Nach Nernst bzw. Hantzsch (a. a. O., S. 246) sind alle Verbindungen der Alkalimetalle echte Salze.

¹⁵⁾ z. B. Dilthey, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 281, 289 [1925].

¹⁶⁾ siehe Scholl, Hass, Meyer, B. **62**, 108, Formel III [1929].

Dahingestellt bleibe, ob dann außerdem die Herausbildung eines merichinoiden oder chinhydron-artigen Zustandes eine Rolle spielt, indem entweder das Kation in Konjunktion tritt mit dem Carbonyl-Sauerstoff der Lactongruppe oder indem, was vielleicht dasselbe besagt, das Lacton-Carbonyl infolge der eigenartigen Konstitution dieser Verbindungen chinoide Eigenschaften erhält¹⁷⁾ und in Nebenvalenz-Beziehung tritt zu dem ungesättigten mittelständigen Anthrahydrochinon-Kerne derselben oder einer anderen Molekel, vergleichbar dem Zustande der tiefenfarbigen Verbindungen von Natriumphenolaten mit Chinonen¹⁸⁾.

b) Die blauen heteropolaren Salze der Lactone leiten sich von einer hypothetischen orthochinoiden Oxy-furan-Form XI ab, die als α -Oxy-*peri*-benzoylen- β,β' -benzofuran zu bezeichnen wäre, und träten damit in Beziehung zu den bekannten α,α' -Diaryl- β,β' -benzofuranen der Formel XII¹⁹⁾. Diese Verbindungen sind gelb, in organischen Mitteln lebhaft



fluoreszierend und sowohl licht- als auch luft-empfindlich. Formel XI könnte demnach, wenn heteropolar geschrieben, den Eigenschaften der blauen Salze der Anthrahydrochinon- α -carbonsäure-lactone wohl entsprechen. Auch hier muß auf die Möglichkeit der Herausbildung eines merichinoiden oder chinhydron-artigen Zustandes wie unter a) hingewiesen werden. Ob in diesem Falle die Formeln X und XI (letztere, wenn heteropolar geschrieben) nicht eigentlich identisch werden, bleibe dahingestellt.

Die Entscheidung über die unter a) und b) aufgeworfenen Fragen muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben²⁰⁾.

Ähnliche Farben-Erscheinungen wie bei der Salzbildung der Anthrahydrochinon- α -carbonsäure-lactone beobachtet man bei den Oxy-anthraquinonen, insbesondere dem Alizarin. Letzteres gibt nach Pfeiffer²¹⁾ wie alle β -Oxy-anthraquinone eine gelbe Pyridin-Verbindung, die der roten Pyridin-Verbindung des Anthrahydrochinon-carbonsäure-lactons entspricht. Versetzt man die gelbe pyridinische Lösung des Alizarins mit Wasser, so wird sie violett, die violette Lösung mit Pyridin wieder gelb, eine reversible Reaktion, die man auch mit anderen wasserlöslichen tert. Basen-anhydriden beobachten kann. Wir behalten uns vor, auf diese Erscheinungen, die wir experimentell näher verfolgt haben, demnächst zurückzukommen.

¹⁷⁾ vergl. die chinoide Natur der Carbonyle im Maleinsäure-anhydrid und den substituierten Phthalsäure-anhydriden; Pfeiffer, B. **51**, 1827 [1918], **55**, 413 [1922]; Seka, Sedlatschek, Monatsh. Chem. **47**, 485 [1926].

¹⁸⁾ St. Goldschmidt, Christmann, B. **57**, 711 [1924].

¹⁹⁾ Guyot, Catel, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 1127 [1906]; Guyot, Vollette, Ann. Chim. [8] **23**, 372, 388 [1911]; Seer, Dischendorfer, Monatsh. Chem. **34**, 1495, 1500 [1913]; Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem. II **3**, 103 [1920].

²⁰⁾ Zu vorstehenden Ausführungen über die Lactone und ihre Salze siehe Hantzsch „Über die Konstitution der Säuren und Salze, sowie deren chemische Veränderungen durch Lösungsmittel“, Ztschr. physikal. Chem. **134**, 406 [1928].

²¹⁾ A. **398**, 148, 190 [1913].

3. Die Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactone sind in alkalischen, sauren und neutralen Lösungsmitteln luft-empfindlich wie Anthrahydrochinone, besonders auffällig in benzolischer oder xyloischer Lösung bei Zutritt von Tageslicht. Typische Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd, Eisenchlorid, Ferricyankalium, Brom, Permanganat, wirken bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger rasch oxydierend, für präparative Zwecke eignet sich am besten heißes Nitro-benzol. Wir haben die Vorgänge am 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton näher verfolgt. In allen Fällen entstehen als Hauptprodukte die schwerlöslichen weißen 9,9'-Dioxy-9,9'-bianthronyl-1,1'-dicarbonsäure-dilactone (XIII). Die Vorgänge entsprechen dem Übergang von Anthrahydrochinon-monomethyläther in 9,9'-Dimethoxy-bianthronyl („Dimethoxy-dihydro-dianthron“) ²²⁾.

Die Oxydationen mit KMnO_4 in Aceton-Eisessig und mit Brom in Pyridin verlaufen augenblicklich und quantitativ, so daß man die Anthrahydrochinon-carbonsäure-lactone mit diesen Mitteln leicht titrieren kann.

Das Dilacton XIII entsteht auch aus dem Säure-chlorid (entsprechend Formel I, $\text{R} = \text{Cl}$) in benzolischer Lösung mit fein verteiltem Silber oder *N*-Dimethyl-anilin, eine Reaktion, die mit der *pseudo*-Formel (II) für das Säure-chlorid am einfachsten zu erklären wäre. Wir werden aber in einer späteren Mitteilung darlegen, warum die normale Formel (I) auch für die Säure-chloride die wahrscheinlichste ist.

Konz. Schwefelsäure spaltet das Dilacton und oxydiert zu 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure, was der Umwandlung des vorhin genannten 9,9'-Dimethoxy-bianthronyls durch konz. H_2SO_4 in Anthrachinon ²³⁾ oder des Dilactons der Dioxy-tetraphenyl-äthan-dicarbonsäure (aus *o*-Benzoyl-benzoesäure durch Reduktion) durch Oleum über *o*-Benzoyl-benzoesäure in Anthrachinon-sulfonsäure ²⁴⁾ entspricht.

Durch Zinkstaub in Eisessig, sehr langsam auch schon durch Natriumhydrosulfit und Ammoniak wird das Dilacton (XIII) zum monomeren Lacton (III) zurückreduziert, wie das genannte Dilacton der Dioxy-tetraphenyl-äthan-dicarbonsäure zum Phenyl-phthalid ²⁵⁾.

Mit wäßrigen, leichter mit alkoholischen Alkalien dissoziiert das Dilacton (XIII) unter Bildung einer olivgrünen Lösung, die, anscheinend chinhydron-artig mit einander verbunden, anthrachinon-carbonsaures Salz und anthrahydrochinon-carbonsaures Salz enthält. Der Vorgang ist analog der Spaltung des eben erwähnten Dioxy-tetraphenyl-äthan-dicarbonsäure-dilactons mit alkohol. Kalilauge in *o*-Benzoyl-benzoesäure und Benzhydrol-*o*-carbonsäure ²⁶⁾. Einen Anhaltspunkt für die Deutung des inneren Verlaufs dieser Reaktion bietet die Beobachtung, daß sich das Dilacton (XIII), wenn mit wasser-freiem alkoholischen Natriumäthylat übergossen, im ersten Augenblick mit einer blauen Zone umgibt — offenbar dem blauen Natriumsalz des 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactons —, die sich rasch über grün nach gelb entfärbt. Der primäre Vorgang ist wahrscheinlich eine Radikal-Dissoziation in ein zwischen der Anthrahydrochinon- und der Anthrachinon-Stufe stehendes Anthroxyl (XIV) mit einwertigen Sauerstoff, ein Vorgang, der hinsichtlich des wirksamen Agens

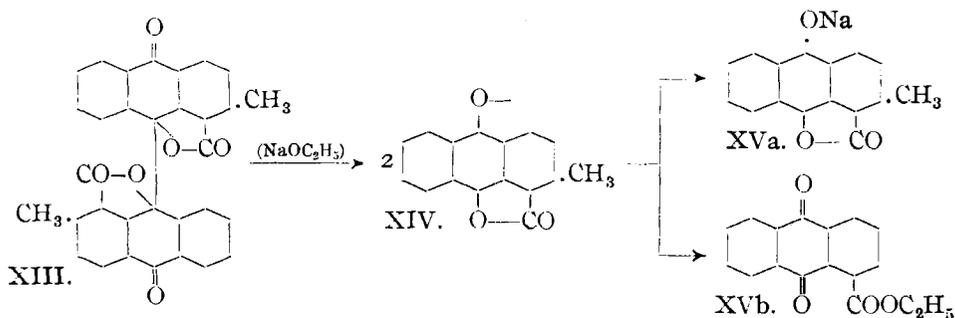
²²⁾ K. H. Meyer, A. 379, 47, 68ff. [1911]. ²³⁾ K. H. Meyer, A. 379, 69 [1911].

²⁴⁾ Eckert, Pollak, Monatsh. Chem. 38, 11 [1917].

²⁵⁾ Ullmann, A. 291, 19 [1896].

²⁶⁾ Ullmann, a. a. O.

und der Leichtigkeit, mit der er erfolgt, vergleichbar ist der Dissoziation des Benzpinakons nach Schlenk und Thal²⁷⁾ in Benzophenon-Natrium. Das Anthroxyl wird dann durch das Natriumäthylat sekundär dismutiert zum blauen Natriumsalz des Lactons und zu Anthrachinon-1-carbonsäure-ester (XVa und Xvb).



Dieselbe Radikal-Dissoziation unter Bildung des Anthroxyls XIV scheint auch bei Ultraviolett-Bestrahlung des Dilactons in Eisessig einzutreten, die Lösung wird an der Quecksilber-Lampe gelb mit blauer Fluorescenz. Weiterhin entsteht das Anthroxyl anscheinend beim Erhitzen gewisser Lösungen des Dilactons in organischen Mitteln, wird aber bei Anwesenheit von Wasser (wie oben durch Natriumäthylat) reduktiv und oxydativ aufgeteilt, wobei u. a. das in Ammoniak blau lösliche 2-Methylanthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton entsteht.

Beschreibung der Versuche.

Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton (III).

- I. Aus Essigsäure-anthrachinon-1-carbonsäure-anhydrid mit Zinkstaub und Eisessig.
(Bearbeitet von H. Kurt Meyer.)

Man trägt eine fein zerriebene Mischung von 2 g Essigsäure-anthrachinon-1-carbonsäure-anhydrid²⁸⁾ mit 4 g Zinkstaub rasch in 40 ccm siedenden Eisessig ein und filtriert die augenblicklich entstehende dunkelrote Flüssigkeit sofort in ein mit CO₂ gefülltes Gefäß. Das Filtrat scheidet beim Erkalten 0.6 g des Lactons in langen, braunroten Nadeln ab, die von anhaftendem Zinkacetat nach dem Filtrieren durch Waschen mit Wasser befreit werden. Es wird am besten aus 300 Tln. siedendem Benzol unter Kohlendioxyd umkrystallisiert — das Entfernen des Zinkacetats ist in diesem Falle nicht erforderlich. Lange, dünne, braunrote Nadeln, die für die Analyse von locker gebundenem Krystall-Benzol durch 1/2-stdg. Erhitzen auf 75° im Vakuum befreit wurden.

3.834 mg Subst.: 10.709 mg CO₂, 1.332 mg H₂O.

C₁₅H₈O₃. Ber. C 76.24, H 3.45. Gef. C 76.18, H 3.89.

²⁷⁾ B. 46, 2841 [1913].

²⁸⁾ Scholl, Hass, Meyer, B. 62, 113 [1929].

2. Aus Anthrachinon-1-carbonsäure-phenylester
mit Zinkstaub und Eisessig.
(Bearbeitet von Oscar Böttger.)

Anthrachinon-1-carbonsäure-phenylester.

Man kocht 17.5 g Anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid in 300 ccm trockenem Benzol kurze Zeit (bis zum Nachlassen der HCl-Entwicklung) mit 15 g reinem Phenol, engt auf 100 ccm ein und läßt erkalten. Der auskrystallisierte Ester (18.5 g) wird aus 475 ccm siedendem Benzol, dann aus wäßrigem Pyridin (15 g Ester, 100 ccm Pyridin, 35 ccm Wasser) umkrystallisiert. Schmp. 213°.

0.1522 g Sbst.: 0.4282 g CO₂, 0.0497 g H₂O.

C₂₁H₁₄O₄. Ber. C 76.81, H 3.69. Gef. C 76.73, H 3.65.

Zur Darstellung des Lactons löst man 1.5 g Ester in 60 ccm siedendem Eisessig, gibt 1.5 g Zinkstaub dazu, kocht wenige Minuten unter Schütteln, filtriert rasch und läßt erkalten, alles unter CO₂. Das alsbald in dunkelbraunroten Nadeln auskrystallisierte Lacton wird mit wenig Eisessig, dann zur Entfernung des Zinkacetats mit Wasser gewaschen (Ausbeute 0.3 g), für die Analyse aus 260 Thn. siedendem Benzol umkrystallisiert und zur Entfernung von locker gebundenem Lösungsmittel bei 70° im Vakuum getrocknet.

0.1203 g Sbst.: 0.3355 g CO₂, 0.0371 g H₂O.

C₁₅H₈O₃. Ber. C 76.24, H 3.45. Gef. C 76.06, H 3.45.

3. Aus Anthrachinon-1-carbonsäure-amid.

Anthrachinon-1-carbonsäure-amid geht mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge in rote Lösung. Diese enthält in der Hauptsache Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-amid, daneben aber etwas Lacton, beide als Natriumsalze. Schüttelt man die rote Lösung mit Luft, so wird das äußerst luftempfindliche rote Salz des Anthrahydrochinon-carbonsäure-amids sehr rasch oxydiert, das weniger luftempfindliche blaue Salz des Lactons bleibt länger bestehen. Die rote Lösung wird daher über olivgrün blau. Die Beobachtung wurde nicht weiter verfolgt.

Das Lacton entfärbt sich oberhalb 175° und beginnt zu sublimieren. Es ist viel weniger beständig als sein 2-Methyl-Homologes (s. u.). Die kalte benzolische Lösung ist an der Luft nach etwa 1 Stde. entfärbt. Beim Krystallisieren aus Eisessig und Benzol hält es wechselnde Mengen Lösungsmittel fest, die bei gewöhnlicher Temperatur auch im Vakuum nicht entfernbar sind.

Pyridin-Verbindung des Lactons.

(Bearbeitet von Oscar Böttger.)

Das Lacton krystallisiert aus der stark konzentrierten roten Lösung in Pyridin beim Erkalten mit 1 Mol. Pyridin in roten Nadeln. Diese wurden in Pyridin-Atmosphäre neben P₂O₅ auf Ton zur Gewichtskonstanz gebracht²⁹⁾ und der Pyridin-Gehalt durch Erhitzen auf 100° im Vakuum (wegen der Luft-Empfindlichkeit) durch Gewichtsverlust bestimmt. Die Krystalle wurden dabei dunkelbraun. 0.2424 g Sbst. verloren 0.0596 g. Berechnet für eine Verbindung aus 1 Mol. Lacton + 1 Mol. Pyridin 0.0608 g.

10-Acetyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton.

Einfacher als aus Anthrahydrochinon-1-carbonsäure und Essigsäureanhydrid³⁰⁾ gewinnt man das acetylierte Lacton durch Eintragen von 2 g

²⁹⁾ vergl. Pfeiffer, A. 398, 148 [1913].

³⁰⁾ Scholl, Böttger, Hass, B. 62, 624 [1929].

Zinkstaub in die siedende Lösung von 2 g Anthrachinon-1-carbonsäure in 100 ccm Essigsäure-anhydrid. Die Lösung wird unter Aufschäumen dunkelrot (Lacton III), dann orangegeb. Man gibt 0.5 g wasser-freies Na-Acetat zu, kocht noch 2 Min., filtriert und engt auf das halbe Vol. ein, worauf sich beim Erkalten das Acetylderivat schon in recht reiner Form in schön ausgebildeten, orangegelben Nadeln abscheidet. Man wäscht zur Entfernung von Zinkacetat mit Wasser und krystallisiert nochmals aus verd. Essigsäure. Ausbeute etwa 1.5 g. Schmp. 196°.

2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-methylester.

Man kocht 2 g 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid (dargestellt mit PCl_5)³¹⁾ einige Min. mit 100 ccm reinem Methylalkohol, versetzt die gelbe Lösung mit 60 g Wasser, entzieht dem krystallinisch ausgeschiedenen Roh-Ester rückgebildete Säure durch kurzes Erwärmen mit 1-proz. NH_3 und krystallisiert den Rückstand aus verd. Methylalkohol, Essigester oder Benzol. Hellgelbe Nadeln. Schmp. 178–179°.

0.1190 g Sbst.: 0.3178 g CO_2 , 0.0467 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 72.83, H 4.32. Gef. C 72.83, H 4.39.

Der Ester löst sich in konz. H_2SO_4 mit demselben Gelb wie die freie Säure. Gegen verd. Natronlauge und NH_3 ist er bei gewöhnl. Temp. sehr beständig. Seine fast farblose Lösung in Methylalkohol wird im Sonnenlicht rotgelb, an der Quecksilber-Lampe schon nach wenigen Minuten, unter Bildung von Anthrahydrochinon-carbonsäure-ester, denn die gelbrote Farbe verschwindet sofort beim Umschwenken an der Luft. Der analoge Vorgang ist am Anthrachinon von Hans Meyer und Fickert beobachtet worden³²⁾.

Schlämmt man den Ester in verd. Natronlauge auf und fügt Natriumhydrosulfit hinzu, so entsteht alsbald die rote Lösung der 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure (s. u.). Verwendet man statt verd. Natronlauge konz. Ammoniak, zweckmäßig unter Erwärmen, oder erhitzt die alkoholische Lösung des Esters mit Zinkstaub und etwas Ammoniak zum Sieden, so entsteht zuerst die gelbrote Lösung des 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-esters, alsbald aber durch Abspaltung von Methylalkohol die blaue Lösung des roten 2-Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure-lactons (s. u.).

In Spuren entsteht das Lacton auch, wenn man die Lösung des Esters in siedendem Eisessig mit Zinkstaub oder die Lösung in konz. H_2SO_4 mit Kupferpulver versetzt.

Mit wässrig-alkoholischem Hydrosulfit erwärmt, gibt der Ester kein Lacton wie der Phenylester bei gleicher Behandlung (s. u.).

2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-äthylester.

Aus dem Säure-chlorid (dargestellt mit PCl_5) und Äthylalkohol, Einengen der Lösung usw. wie beim Methylester. Durch Umkrystallisieren aus Essigester gereinigt, schmilzt der Ester bei 144°; er löst sich leicht in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol.

0.1281 g Sbst.: 0.3440 g CO_2 , 0.0554 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 73.44, H 4.80. Gef. C 73.24, H 4.84.

In seinen Eigenschaften entspricht er dem Methylester vollkommen.

³¹⁾ Schöll, Wanka, B. 61, 980 [1928].

³²⁾ Monatsh. Chem. 39, 241 [1918].

2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-phenylester.

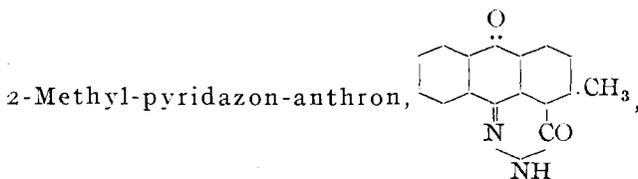
Wir versetzten 200 ccm reines trocknes Benzol mit 11.8 g feingepulvertem 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid (aus der Säure mit PCl_5), dann mit 10 g frisch destilliertem Phenol und erhitzen kurze Zeit zum Sieden (Aufhören der HCl -Entwicklung). Man bläst Benzol und Phenol mit Wasserdampf ab, filtriert, zieht rückgebildete Säure durch kurzes Erwärmen mit 1-proz. NH_3 aus und krystallisiert den Ester aus verd. Alkohol, verd. Pyridin oder Essigester. Blaßgelbe Nadeln, Schmp. $218-219^0$. Leicht löslich in Essigester und Pyridin, schwerer in Alkohol und Benzol.

0.1442 g Stbst.: 0.4077 g CO_2 , 0.0551 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 77.17, H 4.12. Gef. C 77.13, H 4.28.

Der Ester ist gegen wäßrige Lauge und NH_3 sehr widerstandsfähig. In konz. H_2SO_4 löst er sich zuerst gelb, wie die freie Säure; alsbald wird aber die Lösung grün, indem die Spaltprodukte, 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure und Phenol, in einer hier nicht zu erörternden Weise aufeinander einwirken. Die grüne Lösung gibt mit Wasser einen schmutzig violetten Niederschlag.

Erwärmt man die Aufschlammung des Phenylesters (0.5 g) in etwa 50-proz. wäßrigem Alkohol (250 g) einige Min. mit Natriumhydrosulfit (2 g), so entsteht eine rote Lösung, die, von Ungelöstem abfiltriert, mit Wasser einen roten, meist sofort krystallinischen Niederschlag gibt, der sich durch Schmelzpunkt und blaue Lösungsfarbe in NH_3 und verd. Natronlauge als 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton (s. u.) zu erkennen gibt. Wird der Ester mit verd. Ammoniak und Hydrosulfit erwärmt, so entsteht — mit amorphem Ester auch bei gewönl. Temp. — sofort die blaue Lösung des Lactons, desgl. bei Zugabe von Zinkstaub zur alkoholischen oder acetonischen, mit etwas NH_3 versetzten Lösung des Esters schon bei gewönl. Temp. Verwendet man statt Ammoniak und Hydrosulfit 1-2-proz. Natronlauge und Hydrosulfit bei gewönl. Temp., so umgeben sich die Krystalle des Phenylesters zuerst mit einer blauen Zone des Lactons, die aber alsbald rot wird, indem das Lacton zur Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure aufgespalten wird. Die beste Darstellungsweise des Lactons ist Erhitzen des Esters in siedendem Eisessig mit Zinkstaub (s. u.).



wurde im wesentlichen nach Ullmanns Methode³³⁾ dargestellt durch 10 Min. langes Kochen von 2.5 g 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-phenylester in 100 ccm Benzol mit 2.5 ccm Hydrazin-Hydrat. Ausbeute quantitativ. Man krystallisiert aus 165 Tln. Eisessig. Gelbe, seidenglänzende Nadeln. Schmilzt bei 332^0 , also um 100^0 tiefer als die methyl-freie Verbindung von Ullmann (Schmp. 430^0 a. a. O.), also entsprechend den

³³⁾ A. 388, 211 [1912].

Schmelzpunkts-Unterschieden von 2-Methyl-anthrachinon (177⁰) und Anthrachinon (285⁰) oder von Toluol (—93⁰) und Benzol (5.4⁰).

0.1211 g Subst.: 0.3249 g CO₂, 0.0443 g H₂O. — 0.2167 g Subst.: 20.10 ccm N (16.4⁰, 734 mm).

C₁₆H₁₀O₂N₂. Ber. C 73.26, H 3.84, N 10.68. Gef. C 73.19, H 4.09, N 10.57.

Schwer löslich in organischen Mitteln, gelb ohne Fluorescenz, unverändert auch in Essigsäure-anhydrid, in konz. H₂SO₄ gelb mit gelbgrüner Fluorescenz. Die amorphe Verbindung löst sich orangegelb in verd. Natronlauge. Natriumhydrosulfit verändert die Farbe dieser Lösung nicht.

2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-p-bromphenyl-ester.

Dargestellt wie der Phenylester (s. o.) durch kurzes Erhitzen von 3 g Säure-chlorid mit 2 g p-Brom-phenol in 90 ccm reinem Benzol. Nach Beendigung der anfänglich lebhaften HCl-Entwicklung behandelt man mit Wasserdampf, zieht den festen, noch feuchten Rückstand mit 2-proz. NH₃ aus und krystallisiert wiederholt aus 150 Tln. Alkohol oder 15 Tln. Essigsäure-äthylester. Gelbliche Nadeln, Schmp. 226⁰.

0.1769 g Subst.: 0.0775 g AgBr.

C₂₂H₁₃O₄Br. Ber. Br 18.98. Gef. Br 18.65.

Der Bromphenyl-ester verhält sich gegen Natriumhydrosulfit und NH₃ bzw. Natronlauge wie der Phenylester. Behandelt man ihn in 100 Tln. siedendem Eisessig mit 1 Tl. Zinkstaub in der gleichen Weise wie den Phenylester (s. u.), so erhält man dieselben roten Nadeln wie dort, bromfrei, durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt bzw. -Zersetzungspunkt und sonstige Eigenschaften als 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton erkannt. Dasselbe Lacton entsteht beim Erwärmen der Suspension des Bromphenylesters in verd. Alkohol mit Hydrosulfit wie aus dem Phenylester (s. o.).

2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure, C₁₆H₁₂O₄.

2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure³⁴⁾ wird durch Natriumhydrosulfit leicht und zwar in neutraler Lösung orangegelb (prim. Salz), in alkalischer Lösung über olivgelb nach rot (tert. Salz) verküpt. Die freie 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure ist, aus der alkalischen Hydrosulfit-Küpe frisch gefällt, eine gelbe Gallerte, die beim Erhitzen blaß braungrau wird³⁵⁾. Die Lösung in organischen Mitteln ist lebhaft gelb. Die rote alkalische Lösung wird durch Luft über olivgelb wieder entfärbt.

2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton.

(Formel III, mit CH₃ in Stellung 2.)

1. Aus 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure mit Zinkstaub und Eisessig bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid: Wir versetzten eine siedende Lösung von 1 Tl. 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure in 80 Tln. Eisessig und 8 Tln. Essigsäure-anhydrid rasch mit 1 Tl. Zinkstaub in kleinen Anteilen, wobei sie unter Aufschäumen dunkelrot wird, erhitzen noch 1 Min. und filtrierten rasch. Aus dem Filtrat krystallisiert das Lacton in guter Ausbeute in roten Nadeln. Man wäscht diese zur Entfernung von

³⁴⁾ Scholl, Wanka, B. 61, 980 [1928].

³⁵⁾ Über die verschiedenfarbigen Zustände von Anthrahydrochinon-carbonsäuren siehe Scholl, Böttger, Hass, B. 62, 616, 622, Fußnote 15 [1929].

Zinkacetat mit Wasser und krystallisiert nochmals aus Eisessig. Das Lacton schmilzt, nachdem es von etwa 235° an heller geworden ist, bei etwa 265° unter Zersetzung.

0.1640 g Stbst.: 0.4616 g CO₂, 0.0629 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₃. Ber. C 76.78, H 4.03. Gef. C 76.79, H 4.29.

2. Aus dem gemischten Essigsäure-2-methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-anhydrid³⁶⁾ mit Natriumhydrosulfit in Eisessig oder in Bicarbonat: Man erhitzt 3.5 g fein zerriebenes Essigsäure-2-methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-anhydrid mit 5 g Natriumhydrosulfit in 300 ccm Eisessig 2 Min. zum Sieden und filtriert rasch. Das dunkelrote Filtrat scheidet 1.3 g Lacton in langen, roten Nadeln aus. Oder man stellt das gemischte Anhydrid im Versuch selbst dar, erhitzt 3 g 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure mit 40 g Essigsäure-anhydrid zum Sieden, gießt heiß in eine Lösung von 3 g Natriumhydrosulfit und 70 g NaHCO₃ in 250 g Wasser und krystallisiert den roten Niederschlag (2.65 g) aus 270 ccm Eisessig. Ausbeute 1.1 g krystallisiertes Lacton.

In beiden Fällen erhält man das Lacton rein erst durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig. Alle Handhabungen werden zweckmäßigerweise unter CO₂ ausgeführt.

3. Auch aus 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid kann man das Lacton erhalten, wenn man ersteres gepulvert mit 2—3 Tln. festem Hydrosulfit und dann mit konz. Natronlauge überschieftet stehen läßt. An Stelle des Säure-chlorids tritt dann das dunkelblaue, schwer lösliche Na-Salz des Lactons. Eine Darstellungsmethode ist das nicht. Auch mit Natriumhydrosulfit und Ammoniak unter den für die Anhydride der Anthrachinon- und 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure angegebenen Bedingungen³⁷⁾ geht das Säure-chlorid in Lacton über.

4. Aus 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-amid: Beim Erhitzen des Säure-amids in Eisessig mit Natriumhydrosulfit entsteht das freie rote Lacton. Erhitzt man fein zerriebenes Säure-amid in etwa 1-proz. Natronlauge zum Sieden und fügt ein wenig Natriumhydrosulfit zu, so entsteht eine rote, küpenartige Lösung, die, mit Luft geschüttelt, alsbald über olivgrün blau wird (Natriumsalz des Lactons), da das in der roten Lösung in überwiegender Menge vorhandene 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-amid sehr viel rascher oxydiert wird als das in kleiner Menge darin enthaltene blaue Natriumsalz des Lactons.

Beide Beobachtungen wurden nicht weiter verfolgt.

Nimmt man statt Natronlauge Ammoniak, so entsteht naturgemäß keine blaue Lösung. Die rote Küpe wird in diesem Falle vielmehr über olivfarben entfärbt.

Am besten bereitet man das Lacton

5. Aus 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-phenylester
mit Zinkstaub und Eisessig.

Man löst 6 g 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-phenylester in 720 g siedendem Eisessig, gibt 6 g Zinkstaub in kleinen Anteilen rasch hinzu, hält 1 Min. im Sieden und filtriert rasch. Man läßt das dunkelrote Filtrat unter

³⁶⁾ Scholl, Hass, Meyer, B. 62, 113 ff. [1929].

³⁷⁾ Scholl, Hass, Meyer, B. 62, 114 [1929].

CO₂ erkalten, filtriert von dem in ziegelroten, wohlausgebildeten Nadelbüscheln angeschiedenen Lacton ab, wäscht es kurz mit Eisessig, dann mit Wasser. Das so erhaltene Lacton ist rein. Ausbeute 56% d. Th., bei raschem Arbeiten mit kleineren Ansätzen bis 75% d. Th.

0.1481 g Sbst.: 0.4163 g CO₂, 0.0555 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₃. Ber. C 76.78, H 4.03. Gef. C 76.69, H 4.19.

Für die folgenden Versuche wurde das reine, aus dem Phenylester mit Zinkstaub und Eisessig bereitete Lacton benutzt.

Das Lacton zeigt, wie früher schon erwähnt, keinen scharfen Schmelzpunkt. Es wird bei etwa 235° heller und schmilzt bei etwa 265° unt. Zers. zu einer dunklen Flüssigkeit. Es löst sich leicht in Pyridin, Aceton und Nitro-benzol, ziemlich leicht in Eisessig und Alkohol, schwer in Benzol mit roter Farbe ohne Fluorescenz.

Das Lacton löst sich in Natriumcarbonat, Ammoniak (leicht), Alkalilauge (in Natronlauge nur, wenn sie unter 10-proz. ist, da das Natriumsalz sich in konzentrierterer Lauge sehr schwer löst) blau ohne Fluorescenz und wird aus diesen Lösungen durch Salzsäure, Essigsäure und CO₂ unverändert wieder rot gefällt. Versetzt man die rote pyridinische Lösung des Lactons mit Wasser, so wird sie blau (echtes Pyridiniumsalz). Setzt man nun viel Pyridin zu oder erhitzt, so wird die Lösung, wenn nicht zu viel Wasser zugesetzt war, wieder rot, beim Erkalten im zweiten Falle wieder blau. Mit viel Wasser wird die blaue pyridinisch-wäßrige Lösung rasch farblos (Hydrolyse zu 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure). Benzol entzieht den blauen Lösungen das Lacton nicht oder nur spurenweise.

Die blaue Lösung in Natronlauge wird bei Ausschluß von Luft rasch grün und rotgelb, durch Aufspaltung des Lactons zum methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsauren Salz (gelbrot), das an der Luft in das fast farblose methyl-anthrachinon-carbonsaure Salz übergeht.

Verhalten des Lactons gegen Ammoniak.

(Bearbeitet von H. Kurt Meyer.)

Wir lösten das Lacton (1.1 g) in etwa 10-proz. Ammoniak und ließen 10 Min. unter Stickstoff stehen. Nach wenigen Minuten ist die dunkelblaue Lösung olivfarben bis braungelb geworden. Etwas infolge nicht völligen Ausschlusses der Luft entstandenes, vielleicht auch als Verunreinigung von vornherein im Lacton enthalten gewesenes 2.2'-Dimethyl-9.9'-dioxy-9.9'-bi-anthranyl-1.1'-dicarbonsäure-dilacton (XIII, s. u.) war ungelöst und blieb beim raschen Filtrieren der mit etwas Natriumhydrosulfit versetzten Flüssigkeit auf dem Filter zurück. Das Filtrat enthält 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-amid als sehr luft-empfindliches Natriumsalz. Beim Schütteln mit Luft fällt das

2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-amid

(1.0 g) und ist nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol (300 ccm) mit etwas Tierkohle rein. Weiße Nadeln oder rhombische Blättchen.

Neben der Bildung von Säure-amid verläuft in der ammoniakalischen Lösung in kleinem Betrage die einfache hydrolytische Aufspaltung des Lactons zu 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure wie mit Natronlauge.

Zur Identifizierung haben wir das Säure-amid durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die benzolische Lösung von 2-Methyl-

anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid³⁸⁾, Sammeln des Niederschlags auf dem Filter, Waschen mit Wasser und 2-maliges Umkrystallisieren aus 300 Th. Alkohol mit Tierkohle dargestellt und gleichfalls in weißen, rhombischen Blättchen erhalten. Die aus dem Lacton und aus dem Säure-chlorid erhaltenen Amide stimmten in ihren Eigenschaften vollkommen überein.

0.1640 g Sbst. (aus dem Säure-chlorid): 0.4350 g CO₂, 0.0687 g H₂O. — 0.1749 g Sbst. (aus dem Säure-chlorid): 8.0 ccm N (21°, 749 mm). — 0.2400 g Sbst. (aus dem Lacton): 11.1 ccm N (21°, 741 mm).

C₁₆H₁₁O₃N. Ber. C 72.45, H 4.15, N 5.28. Gef. C 72.34, H 4.69, N 5.24, 5.24.

Das Amid fängt bei etwa 255° an zu sintern, dunkelt bei etwa 260° und wird bei weiterer Temperatur-Steigerung vollkommen zersetzt.

Da die Oxydationen der Anthrahydrochinonkörper durch Luft viel rascher verlaufen als die Aufspaltung des Lactonringes durch Ammoniak, sind die olivfarbenen bzw. braungelben Zwischenfarben nicht zu beobachten, wenn man die blaue ammoniakalische Lösung des Lactons ununterbrochen mit Luft durchschüttelt. Sie behält dann bis zur Entfärbung einen rein blauen, immer heller werdenden Farbenton. In der farblosen Lösung läßt sich die Methyl-anthrachinon-carbonsäure nachweisen.

In konz. H₂SO₄ löst sich das Lacton im ersten Augenblick grün, die Lösung wird aber sofort grünbraun mit schwacher grüner Fluorescenz. Das Lacton wird dabei zur Säure aufgespalten und diese zur Methyl-anthrachinon-carbonsäure oxydiert.

Die roten Lösungen des Lactons in Alkohol oder Eisessig werden an der Luft bald farblos, indem das Lacton zum 2.2'-Dimethyl-9.9'-dioxy-9.9'-bianthronyl-1.1'-dicarbonsäure-dilacton (XIII, s. u.) oxydiert wird, das sich als weißes Pulver abscheidet. Besonders auffällig erfolgt dieser Vorgang bei der benzolischen und der xyloischen Lösung am Licht. Sehr rasch vollzieht er sich in Eisessig mit Eisenchlorid.

Durch Ferricyankalium wird das Lacton in seiner blauen Lösung in NH₃ augenblicklich und fast quantitativ zum Dilacton (XIII) oxydiert. Langsam erfolgt diese Oxydation durch Behandeln der heißen Lösungen des Lactons in Benzol oder Aceton mit PbO₂ unter CO₂, sofort in Aceton-Eisessig mit Permanganat oder in Pyridin mit Brom, zwei Vorgänge, die wir titrimetrisch verfolgt haben (s. u.). Das beste Dehydrierungsmittel ist Nitro-benzol.

Titration des Lactons.

1. In Aceton-Eisessig mit Kaliumpermanganat: Wir titrierten bei Gegenwart von Eisessig, da sonst durch das freiwerdende Kaliumhydroxyd das gegen Luft-Sauerstoff empfindliche blaue Kaliumsalz entsteht und der Permanganat-Verbrauch dementsprechend zurückgeht. Aceton und Eisessig wurden mit Permanganat gereinigt³⁹⁾. Die Lösung wird auf Farblosigkeit titriert und scheidet das erwähnte Dimethyl-dioxy-bianthronyl-dicarbonsäure-dilacton (XIII) als Endprodukt zum Teil aus.

0.0323 g, 0.0215 g, 0.0199 g Sbst. in 40 ccm Aceton + 10 ccm Eisessig verbrauchten 15.20 ccm, 11.02 ccm, 10.44 ccm einer Lösung von 0.0247 g KMnO₄ in 100 ccm Aceton, d. s. auf 1 Mol C₁₆H₁₀O₃ (250) 7.36, 8.01, 8.25 g oder 0.9, 1.0, 1.1 g Äquiv. Sauerstoff.

³⁸⁾ Scholl, Wanka, B. 61, 980 [1928].

³⁹⁾ Reinigung von Aceton s. Sachs, B. 34, 501 [1901].

2. In Pyridin mit Brom: Man titriert die rote Lösung auf blaßgelb.

0.0217 g, 0.0253 g, 0.0255 g Sbst. in 10 ccm reinem Pyridin verbrauchten 2.36, 2.70, 2.88 ccm einer Lösung von 0.1528 g Brom in 50 ccm Pyridin, d. s. auf 1 Mol $C_{16}H_{10}O_3$ (250) 83.14, 81.58, 86.34 g oder 1.04, 1.02, 1.08 g-At. Brom.

Acetyl-2-methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton.

1. Aus Lacton + Essigsäure-anhydrid: Man kocht das Lacton einige Minuten mit 20 Tln. Anhydrid und wenig wasser-freiem Natrium-acetat. Die rote Lösung wird orange-gelb. Beim Erkalten krystallisiert der Acetylkörper in quantitativer Ausbeute und schon sehr rein. Nochmals aus 20 Tln. Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert, bildet er schöne, orange-farbene Nadeln und schmilzt bei 238°.

2. Aus 2 Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid: Man löst 1 Tl. 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure in 20 Tln. Essigsäure-anhydrid und fügt bei Siedehitze 1 Tl. Zinkstaub hinzu. Die Farbe schlägt über rot (Lacton) sofort in gelbrot um (Acetylderivat). Nach Zusatz von wenig wasser-freiem Na-Acetat kocht man noch einige Minuten und filtriert. Aus dem erkaltenden Filtrate scheidet sich das Acetylderivat wie unter 1.) in langen, orangefarbenen Nadeln in quantitativer Ausbeute fast rein aus und schmilzt, mit Alkohol und Wasser gewaschen und nochmals aus 20 Tln. Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert, bei 238°.

0.1491 g Sbst. (nach 1. dargestellt): 0.4038 g CO_2 , 0.0557 g H_2O . — 0.1391 g Sbst. (nach 2. dargestellt): 0.3769 g CO_2 , 0.0530 g H_2O .

$C_{18}H_{12}O_4$. Ber. C 73.95, H 4.14. Gef. C 73.88, 73.92, H 4.18, 4.26.

Die Farbe ist etwas heller als die des eingangs beschriebenen, nicht methylierten Acetyl-lactons. Gegen Ammoniak und wäßrige Lauge ist die Verbindung auch in der Hitze recht beständig. Durch kurzes Erwärmen der alkohol. Lösung mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 wird sie zum roten Lacton entacetyliert. Sie löst sich in konz. H_2SO_4 braunrot, die Lösung wird langsam braun und zeigt an der Quecksilber-Lauge grüne Fluorescenz. Es erfolgt Entacetylierung, Aufspaltung des Lactonringes und Bildung von Methyl-anthrachinon-carbonsäure.

2,2'-Dimethyl-9,9'-dioxy-9,9'-bianthronyl-1,1'-dicarbonsäure-dilacton (XIII).

1. Aus 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton durch heißes Nitro-benzol: Man erhitzt 6,5 g 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton mit 135 ccm reinem trockenem Nitro-benzol kurze Zeit auf 70°. Die rote Lösung wird braun und scheidet das Dilacton z. T. schon in der Wärme in weißen Krystallnadeln aus. Man filtriert nach dem Erkalten und wäscht mit Alkohol. Ausbeute quantitativ. Die Substanz bildet aus Nitro-benzol unkrystallisiert, fast farblose, derbe Krystalle, bräunt sich bei raschem Erhitzen von etwa 270° an und schmilzt unt. Zers. bei etwa 290°.

2.935 mg Sbst.: 8.295 mg CO_2 , 1.000 mg H_2O . — 0.3246 g Sbst. in 11.9361 g Phenol: Δ 0.49°. — 0.3401 g Sbst. in 11.9984 g Phenol: Δ 0.54°.

$C_{32}H_{18}O_8$. Ber. C 77.09, H 3.64, M 498. Gef. C 77.08, H 3.81, M 411 (Mittel).

Die Phenol-Lösungen waren nach der Molekulargewichts-Bestimmung gelb, offenbar die Folge einer teilweisen Radikal-Dissoziation (Bildung von

Anthroxyl XIV, s. u.). Daher der zu niedrig gefundene Wert für M. Durch Weglösen des erstarrten Phenols mit Äther wurden von insgesamt 0.665 g Dilacton 0.5 g zurückgewonnen.

2. Aus 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid in Benzol mit „molekularem“ Silber: Wir schüttelten 7 g 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid in 150 ccm trockenem, thiophen-freiem Benzol mit 7 g molekularem Silber 10 Min. bei gewöhnl. Temperatur und erhitzen dann 1 Stde. zum Sieden, unabsichtlich ohne Ausschluß der Luft. Geringe HCl-Entwicklung. Wir filtrierten heiß, zogen den Rückstand nochmals mit siedendem Benzol aus, engten die benzolischen Filtrate ein und fällten daraus mit Petroläther 1.85 g (A). Den Rückstand vom Benzol-Auszug zogen wir 2-mal mit heißem Nitro-benzol aus. Aus dem nitro-benzolischen Filtrate krystallisierten 1.9 g in hellen Nadeln (B). Aus der eingeeengten nitro-benzolischen Mutterlauge fällte Äther noch 2.0 g eines dunklen, zur Untersuchung nicht einladenden Produktes. Der nach dem Ausziehen mit Benzol und Nitro-benzol verbliebene, von organischer Substanz freie Rückstand, mit Äther gewaschen, gab durch Ausziehen mit heißem Ammoniak und Fällen des ammoniakalischen Filtrats mit HNO_3 2.9 g AgCl , entsprechend 5.7 g ungesetzten Säure-chlorids.

Anteil B (helle Nadeln), nach dem Ausziehen mit verd. Ammoniak aus Pyridin krystallisiert, ergab farblose Nadeln, die durch Schmp., Misch-Schmp. und sonstiges Verhalten als Dilacton (XIII) erkannt wurden.

Anteil A gab, nach dem Ausziehen mit verd. Ammoniak wiederholt aus Pyridin krystallisiert, je nach der Abkühlungs-Geschwindigkeit blaßgelbe würflige Krystalle oder rhombische Blättchen (< 0.5 g), ganz einheitlich, die sich durch Analyse, Schmp., Misch-Schmp. und sonstiges Verhalten als 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-anhydrid⁴⁰⁾ zu erkennen gaben. Das Säure-anhydrid war höchst wahrscheinlich in dem angewandten Säure-chlorid als Verunreinigung enthalten. Das entspricht auch der hinter der Theorie um 18% zurückbleibenden Menge an gef. AgCl (s. o.).

3. Aus 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid mit N-Dimethyl-anilin: Wir schüttelten 3 g feingepulvertes Säure-chlorid in 60 ccm Benzol 2 Tage lang mit 1.5 g Dimethyl-anilin und ließen noch 2 Tage stehen, worauf sich gelbe Krystalle und ein grünliches Harz abgeschieden hatten. Benzol, Dimethyl-anilin u. a. wurden mit Wasserdampf abgeblasen und das Ungelöste nach dem Filtrieren feucht mit 3-proz. Ammoniak kurz zum Sieden erhitzt. Aus dem ammoniakal. Filtrat fielen beim Ansäuern 1.29 g rückgebildete Methyl-anthrachinon-carbonsäure. Das in Ammoniak unlösliche (1.5 g) wurde, nach Behandeln mit Alkohol zur Entfernung einer Verunreinigung, 2-mal aus sehr viel Eisessig umkrystallisiert, bildete nahezu farblose Blätter und war nach Analyse, Schmp., Misch-Schmp. und sonstigen Eigenschaften identisch mit dem Dilacton XIII.

0.1276 g Sbst.: 0.3600 g CO_2 , 0.0426 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 77.09, H 3.64. Gef. C 76.95, H 3.74.

Für die folgenden Versuche wurde das Dilacton aus 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton durch heißes Nitro-benzol dargestellt.

⁴⁰⁾ Scholl, Hass, Meyer, B. 62, 115 [1929].

Konz. H_2SO_4 löst das Dilacton grünlich gelbbraun, die Lösung wird alsbald gelb durch Bildung von 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure.

Durch Eisessig und Zinkstaub wird das weiße Dilacton zum roten Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure-lacton zurückreduziert, desgleichen, aber sehr langsam, durch Natriumhydrosulfit und Ammoniak unter Bildung des blauen Ammoniumsalzes. Im letzteren Falle tritt aber gleichzeitig Aufspaltung des Lactonringes ein.

Das Dilacton wird, wenn krystallinisch, von Ammoniak und wäßriger Lauge auch in der Hitze schwer angegriffen. Wenn amorph, gibt es damit (gleichwie mit alkoholischer Kalilauge auch in krystallisiertem Zustande) eine olivgrüne, luft-empfindliche Lösung (chinhydron-artige Verbindung von 2-methyl-anthrachinon- mit 2-methyl-anthrahydrochinon-carbonsaurem Salz; siehe theoret. Teil). Mit alkohol. Natriumäthylat übergossen, umgeben sich die Krystalle des Dilactons im ersten Augenblick mit einer blauen Zone (Na-Salz des 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactons), die rasch über grün gelb wird (siehe theoret. Teil).

Setzt man die farb- und fluorescenzlose Lösung des Dilactons in Eisessig, der sehr schwer löst, dem Lichte der Quecksilber-Lampe aus, so wird sie alsbald gelb mit blauer Fluorescenz (Anthroxyl XIV). Auch beim Erhitzen der Lösungen des Dilactons in organischen Mitteln tritt wahrscheinlich dieselbe Radikal-Dissoziation ein. Die Lösung in Eisessig ist nach längerem Erhitzen orange-gelb, nach dem Abkühlen gelb, die in Pyridin heiß hellrotbraun, kalt orange-gelb, die in Phenanthren heiß braun, kalt gelb. Die erhitzte Pyridin-Lösung wird mit wäßrigem Ammoniak blau (Ammoniumsalz des 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactons). Primär entsteht wahrscheinlich in all diesen Fällen das Anthroxyl XIV (siehe theoret. Teil).

197. Roland Scholl und Joachim Donat:
Über die Natur der Anthrachinon- α -carbonsäure-ester.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 23. März 1929.)

In der voranstehenden Mitteilung über Anthrahydrochinon- α -carbonsäure-lactone ist u. a. berichtet worden, daß Alkyl- und Aryl-ester der 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure durch Natriumhydrosulfit oder Zinkstaub bei Gegenwart von Ammoniak oder Eisessig, auch durch Kupfer und konz. Schwefelsäure mehr oder weniger leicht in das rote, mit Alkalien und Ammoniak blaue Salze bildende 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton verwandelt werden. Am glattesten verläuft die Reaktion bei den Arylestern mit Zinkstaub und Eisessig.