

Die Ausführung der Reaktion.

Die Reaktion läßt sich als einfacher Reagensglas-Versuch leicht und schnell ausführen. Am besten eignet sich für die praktische Ausführung die Verwendung von *p*-Benzochinon oder α -Naphthochinon. Man stellt sich zweckmäßig von einem dieser Chinone eine ca. 1⁰/₁₀₀-alkohol. Lösung auf Vorrat her. Von der Substanz, mit der die Reaktion ausgeführt werden soll, löst man 1–2 Tropfen, bzw. von festen Substanzen eine entsprechende Menge in etwa 2–3 ccm Alkohol, und vermischt diese mit einer gleichen Menge der Chinon-Lösung. Tritt die Reaktion nicht schon beim Zusammengeben der beiden Komponenten ein, so läßt man zu diesem Gemisch langsam am Rande des Reagensglases 1–2 Tropfen Ammoniak zufließen. Es bildet sich dann zuerst am Boden des Reagensglases die tiefblaue Farbe, die sich beim Umschütteln augenblicklich der ganzen Lösung mitteilt. Wenn zuviel Ammoniak zugesetzt wurde, geht die blaue Farbe bei Verwendung von *p*-Chinon meist schnell in rot und dann in braun, bei Verwendung von α -Naphthochinon zuerst in grün und dann in braun über, wie dieses früher a. a. O. am Beispiel des Malonitrils näher beschrieben worden ist.

An Stelle von Alkohol kann evtl. auch Wasser als Lösungsmittel benutzt werden. Auch mit Äther als Lösungsmittel läßt sich die Reaktion ausführen, und zwar in der Weise, daß man die entsprechenden ätherischen Lösungen zusammen gibt, das Lösungsgemisch mit schwach ammoniakalischem Wasser unterschichtet und dann öfte umschüttelt. Das Wasser färbt sich dann allmählich intensiv blau.

Barmen, den 27. März 1929. Laborat. d. Arti-Akt.-Ges.

221. Roland Scholl und Lothar Wanka: Über Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure-dilactone.

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

(Eingegangen am 18. April 1929.)

Wie Anthrahydrochinon- und 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure durch Essigsäure-anhydrid zu Anthrahydrochinon- bzw. 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton, so wird, wie wir vor kurzem berichtet haben, Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure durch Essigsäure-anhydrid zu Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure-dilacton anhydriert¹⁾. Die gleichen Lactone ließen sich ferner nach einer früheren Mitteilung²⁾ durch Reduktion der einfachen und gemischten Anhydride der entsprechenden Anthrachinon-carbonsäuren mit Natriumhydrosulfit erhalten, ohne daß man die Anthrahydrochinon-Zwischenstufe zu isolieren braucht. Weitere Versuche³⁾ an den Anthrachinon-1-carbonsäuren haben gezeigt, daß die entsprechenden Lactone auch entstehen, wenn man die Säure-ester, Säureamide und Säure-chloride mit Natriumhydrosulfit oder Zinkstaub in Eisessig oder alkalischen Mitteln behandelt. Nach derselben Mitteilung entsteht das Lacton auch aus Anthrachinon-1-carbonsäure-ester mit Kupfer und konz. Schwefelsäure, freilich in recht geringer Menge⁴⁾, da es unter diesen Bedingungen zu wenig beständig ist.

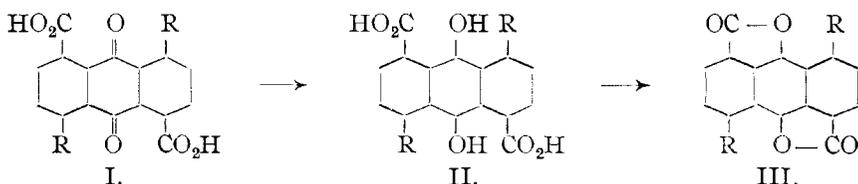
1) Scholl, Böttger, Hass, B. 62, 619 [1929].

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

3) Scholl, Renner, B. 62, 1278 [1929].

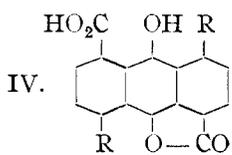
4) a. a. O., S. 1279.

Dagegen lassen sich, wie wir gefunden haben, Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure und, soweit wir bisher festgestellt haben, ihre 4.8-Derivate (I) durch Kupfer und konz. Schwefelsäure so leicht über die Anthrahydrochinon-Stufe (II) in die Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure-dilactone (III) verwandeln, daß dies als bester Weg zu den Dilactonen bezeichnet werden kann.



Außer der Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure selbst (I, R = H) haben wir auf diese Weise ihre 4.8-Derivate I mit R = Cl, O.C₆H₅, S.C₆H₅, S.C₆H₄.CH₃(*p*), NH.C₆H₅ und NH.C₆H₄.CH₃(*p*) in die Dilactone (III) verwandelt. Die 4.8-Dichlor-1.5-dicarbonsäure erhält man wie üblich aus dem 4.8-Dichlor-1.5-diamin über das Nitril und kann sie, was auf anderem Wege nur mit großen Verlusten möglich, durch siedende konz. Salpetersäure leicht in reiner Form herausarbeiten. Aus der Dichlor-dicarbonsäure erhält man mit Kaliumphenolat die Diphenoxy-dicarbonsäure, die über ihr Säure-chlorid leicht gereinigt werden kann, ferner mit Phenylmercaptan bzw. *p*-Tolylmercaptan und Kalilauge die Diphenyl- bzw. Di-*p*-tolylmercapto-dicarbonsäure. 4.8-Dianilino- und -Di-*p*-toluidino-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure aus der Dichlor-dicarbonsäure mit siedendem Anilin bzw. *p*-Toluidin darzustellen, gelingt nicht, weil dabei CO₂ abgespalten wird. Man muß hier den Umweg über den 4.8-Dichlor-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure-ester nehmen.

Die Dilactone sind rote, schön krystallisierende Verbindungen. Gegen wäßrige Alkalilauge sehr beständig, werden sie durch alkoholische Lauge in der Hitze verhältnismäßig leicht aufgespalten. Die Aufspaltung erfolgt schrittweise. Es entstehen zuerst die blauen alkalischen, luft-empfindlichen



rot, in NaOH blau.

Lösungen der in freiem Zustande roten Lacton-carbonsäuren (IV), bei längerer Einwirkung die roten alkalischen, luft-empfindlichen Lösungen der Anthrahydrochinon-dicarbonsäuren (II). Die Lacton-carbonsäuren IV entstehen auch, wenn man die Anthrachinon-1.5-dicarbonsäuren kürzere Zeit, als für die Bildung der Dilactone erforderlich ist, mit Kupfer und konz. Schwefelsäure behandelt.

Bezüglich der Ursache des Farbenumschlages von rot in blau beim Übergang der Lacton-carbonsäuren IV in alkalische Lösung kann auf die Ausführungen bei den Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactonen⁵⁾ verwiesen werden.

⁵⁾ Scholl, Renner, B. **62**, 1282 [1929].

Beschreibung der Versuche.

Anthrahydrochinon-1.5-dicarbon-säure-dilacton (III, R = H)⁶⁾.

Man rührt eine Lösung von 2.5 g Anthrachinon-1.5-dicarbon-säure⁷⁾ in 25 ccm konz. Schwefelsäure mit 2.5 g Kupferpulver („Naturkupfer C“) 20 Min. bei gewöhnlicher Temperatur. Die braune Lösung wird rasch dunkelrot, die Temperatur steigt auf etwa 26°. Man filtriert durch eine Glasfritte und läßt in Eiswasser einlaufen. Der orangerote Niederschlag, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet (2.4 g Rohprodukt), wurde aus 150 Tln. siedendem Nitro-benzol umkristallisiert. Schöne, rote, stäbchenförmige Krystalle mit metallischem Schimmer, von den gleichen Eigenschaften wie das früher (a. a. O.) beschriebene Produkt.

0.1561 g Sbst.: 0.4189 g CO₂, 0.0335 g H₂O.

C₁₆H₆O₄ (262.05). Ber. C 73.27, H 2.31. Gef. C 73.18, H 2.40.

Läßt man das Kupfer kürzere Zeit auf die Lösung der Anthrachinon-1.5-dicarbon-säure in konz. H₂SO₄ einwirken, dann entsteht das in reiner Form wohl kaum isolierbare Anthrahydrochinon-1.5-dicarbon-säure-monolacton (Lacton-carbonsäure IV, R = H). Die ziegelrote Fällung mit Wasser löst sich in Ammoniak mit erst olivbrauner (leichter lösliche Nebenprodukte), dann blauer Farbe.

Man kann die Lacton-carbonsäure IV auch aus dem Dilacton erhalten. Wenn man dieses in siedendem Alkohol aufschlämmt und einen oder wenige Tropfen Natronlauge zufügt, entsteht die blaue Lösung des lacton-carbonsauren Natriums. Salzsäure fällt daraus die freie Lacton-carbonsäure als roten Niederschlag, der mit Ammoniak wieder blau in Lösung geht. Die blaue Lösung in Natronlauge wird in der Hitze rasch rot durch weitergehende Verseifung zum anthrahydrochinon-dicarbon-sauren Salz (II). Wegen der Luft-Empfindlichkeit der blauen und roten alkalischen Lösungen stellt man die Versuche zweckmäßig bei Gegenwart von etwas Natriumhydrosulfit an.

4.8-Dichlor-1.5-bis-[acetyl-amino]-anthrachinon.

Unter Benutzung der Angaben des Dtsch. Reichs-Pat. 199758 (Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik) leiteten wir in eine turbinierte Aufschlammung von 50 g reinem, durch Lösen in kalter konz. H₂SO₄ und Gießen auf Eis amorph gemachtem 1.5-Bis-[acetyl-amino]-anthrachinon⁸⁾ in 500 g Eisessig und 25 g Essigsäure-anhydrid, der 75 g wasser-freies Natriumacetat zugesetzt waren, bei 80° unter Vermeidung direkten Sonnenlichtes⁹⁾ Chlor in ziemlich lebhaftem Strome ein, bestimmten in einer nach mehreren Stunden entnommenen und mit mäßig konz. (etwa 70-proz.) H₂SO₄ bei 100° (etwa 1/2 Stde.) entacetylierten Probe den Chlor-Gehalt und leiteten gegebenenfalls von neuem Chlor ein, bis die Analyse befriedigende Werte

⁶⁾ Aus Anthrahydrochinon-1.5-dicarbon-säure mit Essigsäure-anhydrid, siehe Scholl, Böttger, Hass, B. **62**, 616 [1929].

⁷⁾ Scholl, Hass, Meyer, B. **62**, 107 [1928]; Scholl, Böttger, Hass, B. **62**, 627 [1929].

⁸⁾ Römer, B. **16**, 368 [1883]; Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Dtsch. Reichs-Pat. 127780, 211958; Noelting, Wortmann, B. **39**, 638 [1906]. Die Verbindung bildet orangefelbe Nadeln und wird durch konz. H₂SO₄ von etwa 70° an entacetyliert.

⁹⁾ Im direkten Sonnenlicht tritt leicht Entacetylierung ein, und die Chlorierung kann dann bis zum Tetrachlor-diamino-anthrachinon fortschreiten.

ergab. Das ausgeschiedene Dichlor-diacetamino-anthrachinon, von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, bildet gelbe Krystalle. Es ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

Für die Analyse wurde 1 mal aus 10 Tln. Nitro-benzol umkrystallisiert.

0.1009 g Sbst.: 0.0762 g AgCl. — $C_{18}H_{12}O_4N_2Cl_2$. Ber. Cl 18.16. Gef. Cl 18.6.

4.8-Dichlor-1.5-diamino-anthrachinon.

Man erhitzt das Acetylderivat nach den Angaben des Dtsch. Reichs-Pat. 199758 mit mäßig konz. Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stde. auf 100°, läßt erkalten, wobei sich zunächst das fast farblose Sulfat ausscheidet, gießt in viel Wasser und krystallisiert aus siedendem Nitro-benzol. Rote Nadeln. Schmp. 305°.

0.1519 g Sbst.: 0.1405 g AgCl. — $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2$. Ber. Cl 23.1. Gef. Cl 22.88.

4.8-Dichlor-1.5-dicyan-anthrachinon.

(Bearbeitet von Herbert Hähle¹⁰⁾.)

Man löst 60 g reines 4.8-Dichlor-1.5-diamino-anthrachinon in 150 ccm konz. H_2SO_4 , läßt eine Lösung von 30 g $NaNO_2$ in 500 ccm konz. H_2SO_4 in 20 Min. zufließen und rührt noch 1 Stde. Wasser darf nun kein rotes Dichlor-diamin mehr ausscheiden, anderenfalls ist noch etwas Natriumnitrit zuzugeben. Man gießt auf 1.6 kg Eis, rührt 1 kg entwässertes Glaubersalz ein, läßt über Nacht im Eisschrank stehen und saugt ab. Das Diazoniumsalz löst bzw. suspendiert man in 1200 g H_2O und läßt unter kräftigem Rühren in 20 Min. in eine Kalium-Kupfer-cyanür-Lösung (180 g Kupfervitriol in 720 g H_2O , 200 g KCN in 400 g H_2O) von 80–90° einfließen, erhitzt noch $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden und kocht das Rohprodukt zur Entfernung von Kupferverbindungen mit 10-proz. HNO_3 aus. 45 g kakaofarbenes Rohnitril.

Aus Nitro-benzol mit Tierkohle silberglänzende, im durchfallenden Licht blaßbraune Krystallblätter. Der Krystallisations-Verlust ist erheblich. Die Verbindung ist bei 360° noch nicht geschmolzen.

0.0512 g Sbst.: 0.1104 g CO_2 , 0.0055 g H_2O . — 0.0715 g Sbst.: 5.5 ccm N (24°, 752 mm). — 0.0367 g Sbst.: 0.0316 g AgCl.

$C_{16}H_4O_2N_2Cl_2$ (326.97). Ber. C 58.72, H 1.2, N 8.57, Cl 21.69.

Gef. „ 58.82, „ 1.2, „ 8.75, „ 21.30.

Die Verbindung löst sich in der Hitze schwer in Eisessig, leicht in Pyridin und den höher siedenden gebräuchlichen Mitteln gelb bis rotbraun. Gibt eine grüne alkalische Hydrosulfit-Küpe.

4.8-Dichlor-anthrachinon-1.5-dicarbonensäure.

Man kocht 15 g rohes, durch Auskochen mit 10-proz. HNO_3 von Kupfersalzen befreites 4.8-Dichlor-1.5-dicyan-anthrachinon in einem 2-l-Kolben $\frac{1}{2}$ Stde. mit einer Mischung von 300 g konz. H_2SO_4 und 100 g H_2O . Unter Schäumen geht das Nitril zum größten Teil violett in Lösung. Man gießt die erkalte Flüssigkeit in Wasser, saugt ab, kocht den Rückstand unter Rühren mit 10-proz. Ammoniak aus, wobei bis auf 1–2 g unverseiften

¹⁰⁾ Unter Anlehnung an die Vorschrift von Schaarschmidt (A. 405, 115 [1914]) für 2-Brom-1-cyan-anthrachinon.

Nitrils alles in violette Lösung geht, filtriert und fällt aus dem Filtrat die rohe Dicarbonsäure als braune Masse, die in dieser Form aus den üblichen Mitteln nicht ohne größte Verluste umkrystallisiert werden kann. Man kocht daher die rohe Säure mit der 20-fachen Menge konz. HNO_3 vom spez. Gew. 1,34, bis die Entwicklung von Stickstoffoxyden nach etwa $\frac{1}{2}$ —1 Stde. aufgehört hat. Aus der anfänglich dunklen, sich allmählich aufhellenden Lösung scheidet sich die Dichlor-dicarbonsäure zum Teil schon in der Siedebitze, der Rest beim Erkalten in hellbraunen Krystallen aus und wird durch Absaugen der Mutterlauge auf einer Schottischen Glasritze gesammelt. 9 g Rohprodukt. Man löst die schwer und langsam lösliche Krystallmasse durch längeres (3—5-stdg.) Sieden in 120 Tln. Eisessig und dampft nach dem Filtrieren auf die Hälfte ein. Die 4,8-Dichlor-anthrachinon-1,5-dicarbonsäure krystallisiert in schönen gelben Nadeln einer leicht verwitternden, mit Alkohol oder beim Erwärmen dissoziierenden Molekülverbindung mit Eisessig aus. Sie zersetzt sich bei etwa 250°.

0.1123 g Sbst.: 0.2183 g CO_2 , 0.0186 g H_2O . — 0.1408 g Sbst.: 0.1109 g AgCl .
 $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_6\text{Cl}_2$. Ber. C 52.6, H 1.64, Cl 19.43. Gef. C 53.0, H 1.85, Cl 19.49.

4,8-Dichlor-anthrachinon-1,5-dicarbonsäure-diäthylester.

Wir kochten 20 g 4,8-Dichlor-1,5-dicarbonsäure $2\frac{1}{2}$ Stdn. mit 150 g Thionylchlorid am eingeschlifenen Rückflußkühler, trieben das überschüssige Thionylchlorid ab und kochten den Rückstand $2\frac{1}{2}$ Stde. mit 150 g absol. Alkohol. Nach dem Abdestillieren von etwa $\frac{2}{3}$ des Alkohols scheidet sich beim Erkalten der Ester in reinem Zustande in blaßgelben Krystallen aus. Ausbeute 21 g. Schmp. 154°.

0.1426 g Sbst.: 0.0962 g AgCl . — $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Cl}_2$ (421.03). Ber. Cl 16.84. Gef. Cl 16.69.

Der Ester gibt mit heißem alkal. Hydrosulfit eine rotbraune Kuppe.

4,8-Dichlor-anthrahydrochinon-1,5-dicarbonsäure-dilacton (III, R = Cl).

Man rührt 4 g 4,8-Dichlor-anthrachinon-1,5-dicarbonsäure in 40 ccm konz. Schwefelsäure mit 4 g Kupfer-Pulver 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur. Dabei scheidet sich das Dilacton aus der braunen Lösung als roter Niederschlag aus. Man saugt die konz. H_2SO_4 durch eine Glasritze ab, wäscht den Rückstand mit konz. H_2SO_4 , dann mit H_2O und kocht das Kupfer mit verd. HNO_3 heraus. 3.2 g Rohprodukt. Die Verbindung wird durch Umkrystallisieren aus 100 Tln. siedendem Nitro-benzol gereinigt. Dunkelrote Stäbchen.

0.1273 g Sbst.: 0.1088 g AgCl . — $\text{C}_{16}\text{H}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$ (330.95). Ber. Cl 21.43. Gef. Cl 21.13.

Das Dilacton ist unlöslich in wäßriger Natronlauge. Gegen Alkohol und Natronlauge verhält es sich wie das vorhin beschriebene, nicht-substituierte Dilacton. Es entsteht in der Hitze erst durch teilweise Verseifung die blaue Lösung des lacton-carbonsauren Salzes, aus der Salzsäure das freie rote 4,8-Dichlor-anthrahydrochinon-1,5-dicarbonsäure-monolacton (Lacton-carbonsäure IV) fällt, aus der blauen alkohol. Lösung durch vollständige Verseifung die rote Lösung des 4,8-dichlor-anthrahydrochinon-1,5-dicarbonsauren Natriums (II).

4,8-Diphenoxy-anthrachinon-1,5-dicarbonsäure (I, R = OC_6H_5).

In Anlehnung an eine Patent-Vorschrift zur Darstellung von 1-Phenoxyanthrachinon-2-carbonsäure¹¹⁾ erhitzen wir 15 g 4,8-Dichlor-anthrachinon-

¹¹⁾ Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Dtsch. Reichs-Pat. 251696; vergl. auch Ullmann, Dasgupta, B. 47, 565 [1914].

1.5-dicarbonsäure mit 190 g reinem Phenol und 75 g gepulvertem KOH 3 Stdn. auf 140—150° und trugen die Schmelze in 600 g Wasser ein. Über Nacht scheidet sich das Kaliumsalz der 4.8-Diphenoxy-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure in großen gelben Nadeln ab. Es wird nach dem Absaugen der Mutterlauge (M) in Wasser gelöst und aus der filtrierten Lösung die freie Dicarbonsäure mit Salzsäure gefällt. Aus der Mutterlauge (M) können durch Salzsäure und Waschen des Ausgeschiedenen mit Alkohol noch 3 g weniger reine Säure gewonnen werden. 12.5 g gelbes Rohprodukt. Wurde 1-mal aus 150 Tln. Nitro-benzol, dann aus Eisessig umkrystallisiert. Dunkelgelbe Krystalle. Fängt bei etwa 273° an, sich zu zersetzen.

0.1818 g Sbst.: 0.4637 g CO₂, 0.0561 g H₂O.

C₂₈H₁₆O₈ (480.13). Ber. C 69.98, H 3.36. Gef. C 69.56, H 3.45.

Beim Umkrystallisieren wie oben bleibt etwa die Hälfte der Substanz in den Mutterlauge. Mit geringen Verlusten erhält man die reine Säure über das Säure-chlorid (s. u.). Die Säure gibt mit alkalischem Hydrosulfit eine rote Küpe. Die daraus durch Salzsäure gefällte 4.8-Diphenoxy-anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure (II) ist gelb.

4.8-Diphenoxy-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure-dichlorid.

12.5 g rohe Diphenoxy-anthrachinon-dicarbonsäure werden mit 13 g PCI₅ und 150 ccm Benzol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Es bildet sich ein weißer Krystallbrei, aus dem nach dem Absaugen und Waschen mit Äther 11.5 g weiße Nadeln des Säure-chlorids gewonnen werden.

0.1447 g Sbst.: 0.0787 g AgCl. — C₂₈H₁₄O₆Cl₂ (517.03). Ber. Cl 13.72. Gef. Cl 13.46.

Die farblose Lösung in 20 Tln. Eisessig wird beim Kochen bald gelb und scheidet die schwer lösliche Dicarbonsäure in schönen Krystalltafeln aus. Ausbeute nach 3-stdg. Kochen quantitativ.

4.8-Bis-[p-nitro-phenoxy]-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure¹²⁾.

Man löst 0.1 g 4.8-Diphenoxy-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure in 3 ccm siedender konz. HNO₃. Beim Erkalten krystallisiert die Nitroverbindung in schönen hellgelben Blättern (0.1 g). Sie schmilzt nach vorherigem Dnnkeln unt. Zers. bei 325—326°, löst sich in Ammoniak gelb, in Natronlauge orangerot.

5.663 mg Sbst.: 0.2538 ccm N (19°, 744 mm).

C₂₈H₁₄O₁₂N₂ (570.13). Ber. N 4.92. Gef. N 5.13.

4.8-Diphenoxy-anthracen-1.5-dicarbonsäure.

Entsteht bei 2-stdg. Kochen von 0.5 g 4.8-Diphenoxy-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure mit teilweise zugesetzten 30 ccm konz. Ammoniak und 1 g Zinkstaub am Rückflußkühler. Die dunkelgelbe Lösung wird hellgelb mit schwach blauer Fluorescenz. Salzsäure fällt aus dem Filtrat die Diphenoxy-anthracen-dicarbonsäure. Aus Nitro-benzol zu Sternen vereinigte gelbe Krystalle. Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 344—345°.

3.610 mg Sbst.: 9.835 mg CO₂, 1.410 mg H₂O.

C₂₈H₁₈O₆ (450.14). Ber. C 74.64, H 4.03. Gef. C 74.30, H 4.37.

Die in den gebräuchlichen Mitteln schwer lösliche Säure löst sich leicht in Pyridin. Aus dieser Lösung fallen bei vorsichtigem Wasser-Zusatz fast

¹²⁾ Nach dem Dtsch. Reichs-Pat. 170 728 entsteht beim Nitrieren von 1.5-Diphenoxy-anthrachinon fast ausschließlich 4.8-Dinitro-1.5-bis-[dinitro-phenoxy]-anthrachinon.

farblose Krystalle eines Pyridiniumsalzes. Die Lösung der Säure in konz. H_2SO_4 ist bei gewöhnlicher Temperatur gelb. Bei etwa $70\text{--}80^\circ$ bildet sich eine Sulfonsäure und scheidet sich beim Erkalten in farblosen, wasserlöslichen Blättern ab.

4.8-Bis-[*p*-tolyl-oxy]-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure
(I, R = $\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ (*p*)).

(Bearbeitet von Walther Leonhardt.)

Wir trugen 0.5 g 4.8-Dichlor-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure bei 100° in eine aus 6 g *p*-Kresol und 2.6 g fein gepulvertem Ätzkali bereitete homogene Schmelze ein, hielten 6 Stdn. bei dieser Temperatur und trugen die erkaltete Schmelze in Wasser ein. Das Reaktionsprodukt fällt mit Salzsäure als dunkles, alsbald erstarrendes Öl. Man filtriert, kocht den Rückstand mit verd. Ammoniak aus und krystallisiert den aus der ammoniakalischen Lösung gefällten gelbbraunen Niederschlag (0.45 g) aus etwa 300 Tln. siedendem Eisessig mit Tierkohle. Orange gelbe, rhombenförmige Krystallblätter (0.25 g). Werden von etwa 280° an dunkel und sind bei etwa 317° schwarz.

0.0992 g Sbst.: 0.2566 g CO_2 , 0.0372 g H_2O . — 0.1061 g Sbst.: 0.2744 g CO_2 , 0.0367 g H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (508.3). Ber. C 70.85, H 3.96. Gef. C 70.57, 70.55, H 4.19, 3.87.

Die Säure löst sich in konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur braunrot, bei $40\text{--}50^\circ$ dunkelgrün und wird dabei sulfoniert. Ihre alkalische Hydrolyfit-Küpe ist rot.

4.8-Diphenoxy-anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure-dilacton
(III, R = $\text{O.C}_6\text{H}_5$).

Wir lösten 0.3 g 4.8-Diphenoxy-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure in 5 ccm eiskalter konz. Schwefelsäure, fügten 0.6 g „Naturkupfer C“ hinzu, wobei die braune Lösung sofort rot wurde, und saugten nach 10 Min. durch ein Schottisches Glasfilter auf Eis. Der orangerote Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und ohne Vorbehandlung mit verd. NH_3 2-mal aus Nitro-benzol-Eisessig umkrystallisiert. 0.15 g braunrote, kupferglänzende Nadeln.

0.1547 g Sbst.: 0.4253 g CO_2 , 0.0458 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (446.11). Ber. C 75.32, H 3.16. Gef. C 74.98, H 3.31.

Die Krystalle sind unlöslich in wäßriger Alkalilauge. Gegen Alkohol und Natronlauge verhält sich dieses Dilacton wie das nicht-substituierte und das 4.8-dichlor-substituierte Dilacton (s. o.): erst Bildung der blauen Lösung des Natriumsalzes der Lacton-carbonsäure (IV), dann der braunroten Lösung des Natriumsalzes der Diphenoxy-anthrahydrochinon-dicarbonsäure, die an der Luft über olivgrün hellgelb wird.

4.8-Di-phenylmercapto-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure
(I, R = $\text{S.C}_6\text{H}_5$).

Man erhitzt 4.6 g 4.8-Dichlor-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure, 4 g Phenylmercaptan, 3.6 g Ätzkali und 80 g Wasser $4\frac{1}{2}$ Stdn. unter Stickstoff zum Sieden, saugt von etwas Ungelöstem ab, fällt mit Essigsäure und wäscht den Niederschlag mit Alkohol und Äther. 6 g gelbes Rohprodukt. Durch längeres Kochen mit wenigstens 150 Tln. Nitro-benzol in Lösung

gebracht, kristallisiert die Säure in gelben Stäbchen und schmilzt unt. Zers. bei etwa 312° . Sie löst sich in kalter konz. H_2SO_4 tiefblau.

0.1226 g Sbst.: 0.2936 g CO_2 , 0.0350 g H_2O . — 0.1434 g Sbst.: 0.1167 g BaSO_4 .
 $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}_2$ (512.27). Ber. C 65.59, H 3.15, S 12.52. Gef. C 65.31, H 3.20, S 11.18¹³⁾.

4.8-Di-phenylmercapto-anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure-dilacton (III, R = $\text{S.C}_6\text{H}_5$).

Man löst 0.5 g 4.8-Di-phenylmercapto-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure in 5 ccm eiskalter konz. Schwefelsäure, trägt 1 g „Naturkupfer C“ ein, wobei die dunkelblaue Lösung rasch dunkelrot wird, rührt 10 Min., saugt durch eine Glasfritte vom Kupfer ab auf Eis, wäscht den Niederschlag mit Wasser, dann mit kaltem verd. Ammoniak und trocknet. 0.5 g dunkelrotes Rohprodukt. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Nitro-benzol-Eisessig 0.3 g dunkelrote, glänzende Nadeln.

0.1193 g Sbst.: 0.3066 g CO_2 , 0.0318 g H_2O .
 $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$ (478.25). Ber. C 70.26, H 2.95. Gef. C 70.10, H 2.98.

Die Verbindung ist unlöslich in wässrigen Alkalien. Alkohol. Kali gibt beim Erwärmen eine dunkelrote Lösung von di-phenylmercapto-anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäurem Kalium, die mit Luft geschüttelt gelb wird und gleichzeitig das gelbe di-phenylmercapto-anthrahydrochinon-dicarbonsäure Kalium ausscheidet.

4.8-Di-*p*-tolylmercapto-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure (I, R = $\text{S.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$).

Wir erhitzen 1.8 g 4.8-Dichlor-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure, 1.7 g *p*-Tolylmercaptan, 1.4 g Ätzkali und 30 g Wasser 4 Stdn. unter Stickstoff am Rückflußkühler zum Sieden, saugten von wenig Ungelöstem ab und versetzten das orangefarbene Filtrat mit Essigsäure. Die Di-tolylmercapto-dicarbonsäure fällt in orangefarbenen Krystallen, wird vom überschüssigen Tolylmercaptan durch Waschen mit Alkohol und Äther befreit (Ausbeute 2.5 g) und aus etwa 120 Tln. siedendem Nitro-benzol umkrystallisiert. Sie bildet orangefarbene Krystallplättchen, schmilzt bei 308° , zersetzt sich bei 310° und löst sich blau in kalter konz. Schwefelsäure.

0.1211 g Sbst.: 0.2949 g CO_2 , 0.0410 g H_2O .
 $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_2$ (540.30). Ber. C 66.63, H 3.73. Gef. C 66.41, H 3.79.

4.8-Di-*p*-tolylmercapto-anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure-dilacton (III, R = $\text{S.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$).

Wir lösten 1 g 4.8-Di-*p*-tolylmercapto-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure in 10 ccm eiskalter konz. Schwefelsäure, versetzten mit 2 g „Naturkupfer C“, wobei die dunkelblaue Lösung rasch dunkelrot wurde, rührten 10 Min. und saugten durch eine Glasfritte auf Eis. Der Niederschlag wurde mit Wasser, dann kaltem verd. Ammoniak gewaschen, getrocknet (0.9 g dunkelrotblaues Pulver). Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Nitro-benzol gereinigt: dunkelrote, glänzende Nadeln (0.5 g).

0.1381 g Sbst.: 0.3584 g CO_2 , 0.0447 g H_2O .
 $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$ (506.28). Ber. C 71.11, H 3.62. Gef. C 70.78, H 3.62.

¹³⁾ Die S-Bestimmungen nach Carius gaben auch mit reiner Substanz zu niedrige Werte. Man müßte mit konz. HNO_3 ($d = 1.52$) und Brom wenigstens 48 Stdn. auf über 300° erhitzen.

Unlöslich auch in heißem wäßrigen Alkali. Mit alkoholischem Kali entsteht beim Erwärmen eine rote Lösung des di-tolylmercapto-anthrahydrochinon-dicarbonsauren Kaliums, die sich mit Luft nach orange gelb verfärbt.

4.8-Dianilino-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure-diäthylester.

4.8-Dichlor-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure spaltet mit Anilin erhitzt CO_2 ab. Die 4.8-Dianilino-1.5-dicarbonsäure muß daher über den Ester dargestellt werden: Man erhitzt 20 g 4.8-Dichlor-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure-ester (s. o.) mit 100 g reinem Anilin 1 Stde. zum Sieden. Die gelbe Lösung wird alsbald blautrot. Beim Erkalten krystallisiert der 4.8-Dianilino-1.5-dicarbonsäure-ester in violetten, länglichen Blättern. Ausbeute an direkt ausgeschiedenem Ester 70% der Theorie. Der Rest wird durch verd. HCl ausgeschieden.

0.1143 g Sbst.: 0.3005 g CO_2 , 0.0511 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$ (534.23). Ber. C 71.88, H 4.91. Gef. C 71.69, H 5.00.

4.8-Dianilino-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure (I, R = $\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$).

Der Ester wird wegen seiner Schwerlöslichkeit nur langsam verseift. Wir kochten 25 g davon mehrere Stunden mit 500 ccm 20-proz., frisch bereitetem, äthylalkoholischem Kali und trieben den Alkohol mit Wasserdampf ab. Das sehr schwer lösliche blaue Kaliumsalz der Dicarbonsäure wird durch viel heißes Wasser in Lösung gebracht, die Lösung von etwa Unverseiftem abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert (20 g fast reines Rohprodukt) und die Dianilino-dicarbonsäure aus 500 Tln. siedendem Nitro-benzol umkrystallisiert. Dunkelviolette, metallisch glänzende Nadeln (17 g). Schmelzpunkt unter Aufschäumen bei 320° .

0.1430 g Sbst.: 0.3686 g CO_2 , 0.0527 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$ (478.16). Ber. C 70.27, H 3.79. Gef. C 70.32, H 4.12.

Die Säure löst sich in Ammoniak schon in der Kälte leicht, in Natronlauge und Kalilauge nur in der Hitze blautrot. In konz. H_2SO_4 löst sie sich kalt fast farblos und unverändert, die Lösung wird bei 80° blau unter Bildung einer in Wasser rot löslichen Sulfonsäure eines Kondensationsproduktes. Die Dicarbonsäure gibt mit Hydrosulfit und Natronlauge eine gelbrote, luftempfindliche, mit Hydrosulfit und Ammoniak langsam eine gelbe, recht luftbeständige Küpe.

4.8-Dianilino-anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure-dilacton (III, R = $\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$).

Man rührt 1 g 4.8-Dianilino-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure mit 25 ccm konz. Schwefelsäure und 0.2 g Kupfer-Pulver 1 Stde. bei 0° . Die erst fast farblose Lösung wird sofort rot. Man saugt vom Kupfer ab, trägt das Filtrat in Wasser ein, filtriert und wäscht den Niederschlag mit verd. NH_3 (0.9 g dunkelrotes Rohprodukt). Zur Reinigung kocht man mit etwa 60 Tln. Nitro-benzol, filtriert vom Ungelösten und versetzt das heiße Filtrat mit 30 Tln. heißem Eisessig. Beim Erkalten krystallisiert das Dilacton in großen, roten, kupferglänzenden Blättern und ist nach

2-maliger Wiederholung dieses Vorganges analysenrein. Schmp. nach vorherigem Sintern 348°.

4.089 mg Sbst.: 11.280 mg CO₂, 1.360 mg H₂O. — 4.252 mg Sbst.: 0.251 ccm N (20°, 727 mm).

C₂₈H₁₆O₄N₂ (444.15). Ber. C 75.65, H 3.63, N 6.31. Gef. C 75.23, H 3.72, N 6.58.

Löslich in konz. H₂SO₄ kalt rot, bei 100° blau unter Bildung einer wasser-löslichen Sulfonsäure. Das Lacton ist, wenn krystallinisch, unlöslich in heißer verd. Natronlauge und Ammoniak, leicht in heißem alkohol. Kali, erst blau, dann rot. Wenn amorph, gibt es auch mit heißer wäßriger Natronlauge erst die blaue Lösung der Lacton-carbonsäure IV (R = NH.C₆H₅), deren Farbe rasch in rot umschlägt unter Ausscheidung des schwer löslichen Natriumsalzes der 4.8-Dianilino-anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure (II).

Das gleiche Dilacton erhielten wir durch Verküpen der 4.8-Dianilino-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure mit alkalischem Hydrosulfit und Kochen der durch Ansäuern gefällten 4.8-Dianilino-anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure mit Essigsäure-anhydrid¹⁴⁾.

4.8-Di-*p*-toluidino-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure-diäthylester.

Wurde wie der entsprechende Dianilino-dicarbonsäure-ester dargestellt durch 1-stdg. Kochen des 4.8-Dichlor-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure-esters mit *p*-Toluidin und Herauslösen des überschüssigen Toluidins mit verd. Salzsäure. Schmp. 248°.

0.1241 g Sbst.: 0.3296 g CO₂, 0.0604 g H₂O.

C₃₄H₃₀O₆N₂ (562.26). Ber. C 72.56, H 5.38. Gef. C 72.43, H 5.45.

4.8-Di-*p*-toluidino-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure (I, R = NH.C₇H₇).

Der Ester wurde wie der Dianilino-dicarbonsäure-ester (s. o.) mit alkohol. Kali verseift und die Säure aus 500 Tln. Nitro-benzol umkrystallisiert. Dunkelviolette, kupferglänzende Nadeln. Schmelz- und Zersetzungs-Pkt. 312—313°.

0.1463 g Sbst.: 0.3909 g CO₂, 0.0612 g H₂O.

C₃₀H₂₂O₆N₂ (492.19). Ber. C 73.14, H 4.51. Gef. C 72.89, H 4.68.

Die Säure löst sich in konz. H₂SO₄ kalt blaßgrün, bei 70—80° dunkelblau und wird dabei in eine in Wasser blaurot lösliche Sulfonsäure eines Kondensationsproduktes verwandelt, die ein schön krystallisierendes, in Wasser schwer lösliches, rotblaues Ammoniumsalz von metallischem Glanz gibt.

4.8-Di-*p*-toluidino-anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure-dilacton (III, R = NH.C₆H₄.CH₃).

Wurde wie die Dianilino-Verbindung dargestellt. Bildet dunkelviolette, metallisch glänzende, stabförmige Krystalle, unlöslich in wäßrigem Alkali, löslich in alkohol. Kali erst blau (Lactonsäure IV), dann braunrot (Di-toluidino-anthrahydrochinon-dicarbonsäure, II).

¹⁴⁾ vergl. Scholl, Böttger, Hass, B. 62, 619 [1929].