

Produkt 1 Stde. mit konz. Salzsäure und fanden in dem blauen Reaktionsprodukte einen Chlorgehalt (4.4%), der zufälligerweise annähernd einem molekularen Gemische von Indanthren und Monochlor-indanthren (3.86%) entsprach. Es kommt dazu, daß die von Scholl und Berblinger für die Oxydation des in konz. Schwefelsäure gelösten Indanthrens (50 g) zum „Azhydrin“ verwendete Menge Kaliumbichromat (12.5 g) größer war, als selbst für die Oxydation zum Azin berechnet (für Azhydrin ber. 5.5 g, für Azin 11.1 g), und es somit, wie wir feststellen konnten, nicht unerheblich von der Zeitdauer des Turbinierens abhängt, ob man ein mehr oder weniger weit oxydiertes, mehr bläustichig oder gelbstichig grünes Oxydationsprodukt erhält. Als wir nach der Vorschrift von Scholl und Berblinger  $\frac{1}{2}$  Stde. turbinierten und das „Azhydrin“ hierauf mit konz. Salzsäure 3 Stdn. auf 150° erhitzten, erhielten wir ein Indanthren-Chlorindanthren-Gemisch mit 4.87% Chlor (Scholl und Berblinger 4.4%), bei  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Turbinieren mit 5.73% Chlor, bei einer dazwischenliegenden Zeitdauer mit 5.29% Chlor.

Wir haben daher zurzeit keinen sicheren Anhaltspunkt für die Existenz des Anthrachinon-azhydrins, halten es vielmehr für wahrscheinlich, daß das bisher dafür gehaltene Produkt mit mehr oder weniger Indanthren vermengtes Anthrachinon-azin war.

### 325. Roland Scholl und Oskar Böttger: Über carboxylierte blaue Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäure-lactone (I.).

[Aus dem Inst. f. Organ. Chemie der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 2. Juli 1930.)

Die folgenden Mitteilungen bilden einen Beitrag zur Chemie der von dem einen von uns beschriebenen freien Radikale der Anthracen-Reihe — sog. Aroyl-oxanthronyle<sup>1)</sup>, Aryl-pyrrolino-anthranol-azyle<sup>2)</sup> — insofern, als sie Anthracen-Derivate betreffen, die durch blaue Farbe, Luftempfindlichkeit und andere Eigenschaften zunächst den Eindruck freier Radikale erwecken, bei genauer Untersuchung aber einen ebenso großen Abstand von diesen erkennen lassen wie die von uns beschriebenen violetten Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäuren<sup>3)</sup> oder die blauen echten Salze der roten Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäure-lactone<sup>4)</sup>.

Wenn man Anthrachinon-1.4-dicarbonssäure mit alkalischem Hydrosulfit kalt verküpt und die Küpe salzsauer macht, so fällt die Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonssäure (I) als roter bis braunroter Niederschlag. Erhitzt man ihn mit der stark salzsauren Flüssigkeit einige Minuten zum Sieden, dann wird er dunkelviolettblau und zeigt nun äußerlich größte Ähnlichkeit mit der violetten Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonssäure<sup>3)</sup>. Seiner Natur nach ist er aber von dieser grundverschieden. Über sein auch bei 100° im Vakuum beständiges primäres Pyridiniumsalz und durch Umkrystallisieren aus Aceton, mit dem er eine lose Molekülverbindung (1:1) bildet, gereinigt, hat der Körper die Bestandteile von 1H<sub>2</sub>O weniger als

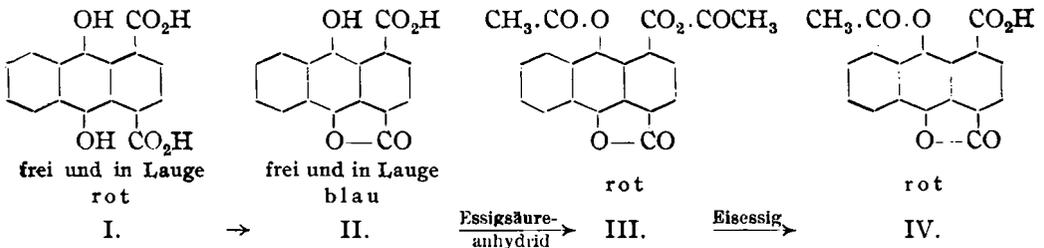
<sup>1)</sup> B. 54, 2376 [1921], 56 918, 1065, 1633 [1923]; Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone [Leipzig 1929], S. 792 ff.

<sup>2)</sup> B. 60, 1236, 1685 [1927], 61, 968 [1928].

<sup>3)</sup> B. 62, 616 [1929].

<sup>4)</sup> B. 62, 1282, 1425, 1426 [1929].

Anthrahydrochinon-dicarbonensäure, nämlich die Zusammensetzung  $C_{16}H_8O_5$ , und zeigt die Eigenschaften eines Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonensäure-monolactons (II). Er löst sich leicht in verdünntem Natriumcarbonat, Ammoniak oder sehr verdünnter Natronlauge blau, bildet aber mit letzterer rasch, beim Erwärmen sofort die rote luftempfindliche Lösung der Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonensäure (I) zurück. Essigsäure-anhydrid löst ihn bei mäßiger Temperaturerhöhung violett, bei kurzem Kochen rot und scheidet ein rotes Diacetyl-Derivat aus, dessen eines Acetyl sich in lockerer Bindung befindet, wie in den gemischten Säure-anhydriden mit Essigsäure, und schon durch siedenden Eisessig leicht herausgenommen wird, wobei ein rotes Monoacetyl-Derivat entsteht. Beide Acetylkörper werden durch kalte konz. Schwefelsäure zur blauen Lactonsäure (II) entacetyliert, durch heiße Natronlauge zur Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonensäure (I) verseift. Sie entsprechen somit den Formeln III und IV:



Die Lactonisierung der Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonensäure erfolgt erwartungsgemäß nicht nur in wäßriger salzsaurer Aufschlämmung, sondern auch in siedendem Eisessig und warmem Essigsäure-anhydrid. Die Lacton-carbonsäure (II) läßt sich demgemäß auch durch kurzes Kochen von Anthrachinon-1.4-dicarbonensäure mit Natriumhydrosulfit und Eisessig leicht bereiten. Ein Dilacton haben wir aus Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonensäure im Gegensatz zu den Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäuren<sup>5)</sup> nicht bereiten können.

Da die oben formulierten Reaktionen nicht mit quantitativer Ausbeute durchgeführt werden konnten und die Elementaranalyse bei dem hohen Molekulargewicht der Verbindungen den Mehr- oder Mindergehalt von 1 H nicht mit Sicherheit anzeigt, wurde das Hilfsmittel der Titration herangezogen, um die Frage einwandfrei zu beantworten, ob in der dunkelblauen, als Lacton-carbonsäure (II) formulierten Verbindung nicht vielleicht ein freies organisches Radikal vorliege. Die Verbindung ist leicht oxydierbar. In Eisessig-Aceton mit Permanganat auf die Endfarbe Gelb titriert, verbraucht sie 1 Äquivalent Sauerstoff und stellt sich damit dem Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton an die Seite<sup>6)</sup>. Das Titrationsprodukt wie dort zu isolieren, ist deshalb überflüssig, seine Darstellung auf dem dort eingeschlagenen Wege mit Nitrobenzol bei 70° stieß zudem auf Schwierigkeiten, indem man hier bis zum Siedepunkt des Nitrobenzols gehen muß. Dabei wird aber in der Hauptsache Anthrachinon-1.4-dicarbonensäure erhalten, indem das bei der Oxydation entstehende Wasser den Lactonring aufspaltet. Verseift man die Lacton-carbonsäure unter Wasserstoff mit Natronlauge zur Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonensäure (rote Lösung, I) und titriert nun

<sup>5)</sup> B. 62, 616, 1424 [1929].

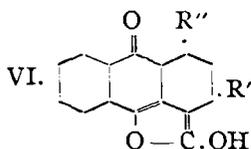
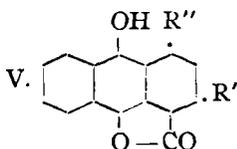
<sup>6)</sup> Scholl, Renner, B. 62, 1292 [1929].

mit Natriumhypochlorit auf die Endfarbe Gelb, so werden 2 Äquivalente Sauerstoff verbraucht. Die blaue Lacton-carbonsäure entspricht also zweifellos der Formel II und ist kein freies organisches Radikal.

Carboxyl in Stellung 4 begünstigt somit die Lactonisierung der Anthrahydrochinon-1-carbonsäure wie Methyl in Stellung 2<sup>7)</sup>). Bemerkenswert ist, daß Carboxyl in Stellung 5 keine solche Wirkung zeigt. Jedenfalls läßt sich Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure nicht durch Erhitzen in wäßriger Salzsäure wie die 1.4-Dicarbonensäure lactonisieren. Andererseits gibt die 1.4-Dicarbonensäure im Gegensatz zur 1.5-Dicarbonensäure<sup>8)</sup> mit wasser-entziehenden Mitteln kein Dilacton. Auch die Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Kupferpulver auf Anthrachinon-1.4-dicarbonensäure führt nicht über die Bildung der Lacton-carbonsäure II hinaus.

### Die blaue Farbe der Lacton-carbonsäure II.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft des Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonensäure-monolactons ist seine dunkelblaue Eigenfarbe und die violettblaue Farbe seiner Lösungen in organischen Mitteln. Die bisher bekannten Anthrahydrochinon-carbonsäure-mono- und -di-lactone<sup>9)</sup> sowie -monolacton-carbonsäuren<sup>10)</sup> sind in freiem Zustande und in organischen Mitteln, auch in wasser-freiem Pyridin (homöopolares Pseudosalz) rot. Sie geben aber mit wäßrigem Pyridin, mit Natriumcarbonat, Ammoniak und Natronlauge blaue Lösungen echter Salze. Diesen Übergang von Rot in Blau haben wir seinerzeit als Halochromie-Erscheinung betrachtet<sup>11)</sup>, bedingt durch den Übergang eines an sich schon lebhaft farbigen (roten) Phenols in seine echten heteropolaren Salze, und weiter auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die freien roten Lactone und ihre roten Pyridin-Verbindungen der echten Anthrahydrochinon-Form V ( $R' = H, CH_3$ ;  $R'' = H$ ), die blauen heteropolaren Salze dagegen einer hypothetischen orthochinoiden Oxy-furan-Form VI ( $R' = H, CH_3$ ;  $R'' = H$ ) entsprechen, hatten die Entscheidung über diese Frage aber von weiteren Versuchen abhängig gemacht.



Mit der Auffindung des in freier Form und in indifferenten organischen Mitteln, auch in seinen Salzlösungen blauen Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonensäure-monolactons II kann die Frage beantwortet werden.

Kehrmann<sup>12)</sup> hat gezeigt, daß die Oxydationskraft der Chinone, d. h. ihre Neigung, unter Wasserstoff-Aufnahme in Hydrochinone überzugehen, umso größer ist, je negativer substituiert sie sind, und umgekehrt. Ein-

<sup>7)</sup> Scholl, Renner, B. **62**, 1279 [1929].

<sup>8)</sup> Scholl, Böttger, Hass, B. **62**, 619 [1929]; Scholl, Wanka, B. **62**, 1424 [1929].

<sup>9)</sup> B. **62**, 108, 619, 1278, 1424 [1929].

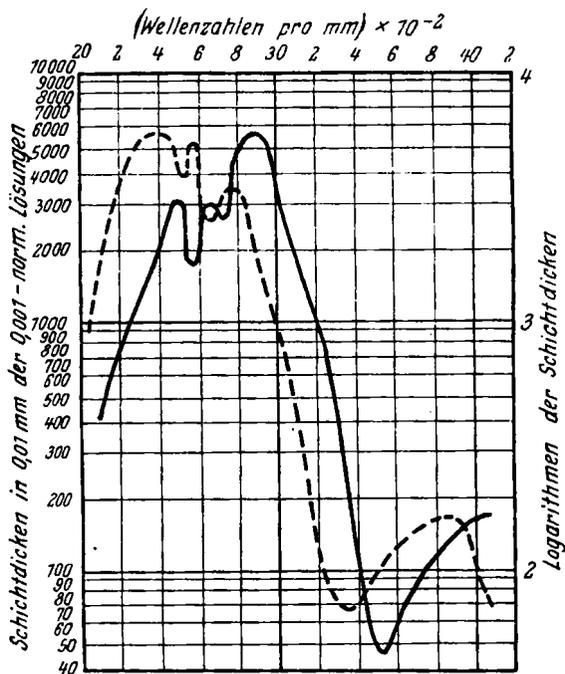
<sup>10)</sup> Scholl, Wanka, B. **62**, 1425 ff. [1929].

<sup>11)</sup> Scholl, Renner, B. **62**, 1282 [1929].

<sup>12)</sup> B. **31**, 979 [1898], **33**, 395, 3066 [1900]; vergl. auch Scholl, B. **36**, 3422 ff. [1903].

führung von Carboxyl in Stellung 4 des Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactons muß demnach die hydrochinoide Form eher beständiger machen, von den Formeln V (bzw. II) und VI ( $R' = H, R'' = CO_2H$ ) kann somit für die blaue Lacton-carbonsäure nur die erste in Frage kommen. Dann wäre aber auch nicht einzusehen, warum die blauen Salze der nicht-carboxylierten roten Lactone der chinoiden Oxy-furan-Form VI entsprechen sollten. Ein Grund zu der Annahme, daß die nicht-carboxylierten roten Lactone der chinoiden Formel VI, ihre blauen Salze und das in Stellung 4 carboxylierte blaue Lacton dagegen der hydrochinoiden Formel V entsprechen, ist erst recht nicht vorhanden.

Den endgültigen Beweis für die konstitutive Gleichheit der roten Lactone und der blauen Lacton-carbonsäure haben wir durch Aufnahme der Absorptionskurven des Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactons (V;  $R'$  und  $R'' = H$ ) und Anthrahydrochinon-1.4-dicarbon-säure-monolactons (II bzw. V mit  $R' = H, R'' = CO_2H$ ) in Essigester erbracht. Wegen der Eigenabsorption des Essigesters im Gebiete großer Schwingungszahlen jenseits 4100 rez. ÅE. wurde die Absorption nur bis zu diesem Gebiete berücksichtigt.



— Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton in Essigester (rot).  
 - - - Anthrahydrochinon-1.4-dicarbon-säure-monolacton in Essigester (blau).

Die Kurven zeigen einen durchaus gleichartigen Verlauf. Die Maxima und Minima (rez. ÅE.) sind folgende:

|  | Maxima           | Minima                  |
|--|------------------|-------------------------|
| Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton.....          | 2580, 2720, 3510 | 2490, 2645, 2890 > 4000 |
| Anthrahydrochinon-1.4-dicarbon-säure-monolacton..... | 2510, 2630, 3350 | 2380, 2550, 2750 3900   |

also in vorstehender Reihenfolge von größeren nach kleineren Schwingungszahlen verschoben.

Von der blauen soda-alkalischen Lösung des Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactons ließ sich kein eindeutiges Kurvenbild erhalten, da diese Lösung selbst für die kurze Dauer des Versuches zu unbeständig ist. Die Aufnahme der blauen alkalischen, etwas beständigeren Lösung des 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-lactons scheiterte an der zu geringen Löslichkeit dieses Lactons in kalter verd. Sodalösung, beim Erwärmen wird der Lactonring aber sofort hydrolytisch aufgespalten.

Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton (rot) und Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonensäure-monolacton (blau) sind also gleichartig konstituiert. Carboxyl wirkt also, in Stellung 4 in Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton eingeführt, stark bathochrom. In derselben Weise wirkt es, wie früher gezeigt wurde, auf Anthrahydrochinon selbst<sup>13)</sup>. Dieses ist in indifferenten Lösungsmitteln gelb, die Anthrahydrochinon-carbonsäuren sind in Lösung rot. Daß diese Säuren im festen, insbesondere krystallinem Zustande auch in violetten Formen auftreten können, ist eine Erscheinung, die mit der bathochromen Wirkung des Carboxyls nichts zu tun haben dürfte, sondern als Oberflächenfarbe gedeutet werden muß<sup>13)</sup>.

Analoge Erscheinungen betreffs stark bathochromer Wirkung von Carboxyl und Oberflächenfarbe sind übrigens in der Benzolreihe, z. B. beim Hydrochinon beobachtet worden. Hydrochinon-2.3-dicarbonensäure<sup>14)</sup>, -2.5-dicarbonensäure<sup>15)</sup> und -2.3.5.6-tetracarbonensäure<sup>16)</sup> sind an sich und in Lösung gelb (wie übrigens auch 2.3-Dicarboxy-hydrochinon-dimethyläther und 2.3-Dicyan-hydrochinon<sup>17)</sup>), die krystalline gelbe Hydrochinon-2.5-dicarbonensäure zeigt blauen Oberflächenschimmer, das krystalline Tetranatriumsalz dieser Säure  $C_6H_4O_6Na_2 \cdot 2NaOH, 10H_2O$  ist im durchfallenden Lichte grünlichgelb, im auffallenden Lichte blau.

Nach Vorstehendem dürfte kaum mehr zweifelhaft sein, daß auch der Farbenwechsel von Rot in Blau beim Übergang der roten Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactone in ihre blauen heteropolaren Salze, wie oben bereits angenommen, nicht auf eine konstitutive Änderung — Übergang der hydrochinoiden Form V in die chinoiden Form VI — zurückzuführen, sondern eine bathochrome Wirkung der Salzbildung ist, obwohl wir es nicht durch Aufnahme von Absorptionskurven haben beweisen können. Stark bathochrome Wirkungen der Salzbildung finden sich übrigens auch bei nicht-lactonisierten Anthrahydrochinon-carbonsäuren. Während die Küpen der Anthrachinon-carbonsäuren zumeist gelbstichig rot sind, sind die der Anthrachinon-2.7-dicarbonensäure karmoisinrot<sup>18)</sup>, der Anthrachinon-1.3.5.7-tetracarbonensäure rotviolett<sup>19)</sup>.

Der tieferen Ursache der bathochromen Wirkung des Carboxyls im Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonensäure-monolacton (II) nachgehen zu wollen, wäre verfrüht. Wegen der weitgehenden Übereinstimmung der oben wiedergegebenen Absorptionskurven kann es sich nicht um eine Art Radikal-Dissoziation mit Annäherung der meso-Kohlenstoffatome an den 3-wertigen Zustand handeln, wie sie von Schlenk und Mit-

<sup>13)</sup> Scholl, Böttger, Hass, B. **62**, 616, 622 [1929].

<sup>14)</sup> Beilstein, Handb. d. org. Chem. (4. Aufl.), Bd. X, S. 551.

<sup>15)</sup> Ebenda, S. 555.

<sup>16)</sup> Ebenda, S. 592.

<sup>17)</sup> Ebenda, S. 551.

<sup>18)</sup> Morgan Coulson, Journ. chem. Soc. London **1929**, 2203; C. **1930**, I 381.

<sup>19)</sup> Seer, Monatsh. Chem. **33**, 33 [1912]. Die Vermutung B. **62**, 621, Anm. 11 [1929] würde danach unzutreffend sein.

arbeiten wiederholt bei Anthrahydrochinon-Derivaten angenommen worden ist<sup>20</sup>). Am allerwenigsten kann es sich um Dissoziation einer *meso-para*-Bindung handeln, da eine solche Bindung im Anthracen durch die Bragg'schen röntgenographischen Beobachtungen am Naphthalin und Anthracen<sup>21</sup>) unter Berücksichtigung der sehr genau gemessenen Entfernungen von C—C (aliphatisch) = 1.45 bis 1.55 Å und C—C (aromatisch) = 1.40 bis 1.50 Å<sup>22</sup>). ausgeschlossen ist<sup>22a</sup>). Es mag sich bei der bathochromen Wirkung des Carboxyls um einen weiteren Rückgang des schon im Anthracen unvollkommenen Ausgleichs der Partialvalenzen<sup>23</sup>) bzw. eine zunehmende Lockerung von Valenzelektronen handeln. Darüber zu diskutieren ist zwecklos, weil wir von einer klaren Vorstellung über die Elektronenformeln von Anthracen, Anthrahydrochinon und deren Derivaten noch weit entfernt sind<sup>24</sup>).

Das blaue Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonsäure-monolacton etwa als Radikal mit zwei 3-wertigen (elektrisch neutralen) oder zwei entgegengesetzt geladenen *meso*-Kohlenstoffatomen aufzufassen, liegt einstweilen so wenig Veranlassung vor wie beim roten Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton oder beim Anthracen selbst oder beim Äthylen. Sofern Clar das in Lösung rote, in festem Zustande blaue *lin.*-2.3.6.7-Dibenzanthracen als solches „Bisradikal“ glaubt ansprechen zu sollen<sup>25</sup>), ist zu bemerken, daß die Eigenschaften dieser Verbindung, ihre große Licht- und Luftbeständigkeit, die träge Einwirkung von CrO<sub>3</sub> in siedendem Eisessig, einer solchen Annahme widersprechen. Und wenn der blaue Kohlenwasserstoff beim mehrstündigen Einleiten von feuchtem Sauerstoff in die siedende xylolische Lösung unter Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff ein als Superoxyd angesprochenes, aber nicht näher untersuchtes Produkt gibt, und *p*-Benzochinon die xylolische Lösung entfärbt, so ist dem entgegenzuhalten, daß nach den gleichen Autoren auch Anthracen beim Schmelzpunkte merklich oxydiert wird<sup>26</sup>), und daß auch Anthracen mit *p*-Benzochinon eine Molekülverbindung gibt<sup>27</sup>). Die Annahme von Clar ist auch überflüssig, weil bekanntlich einfachere farbige aromatische Kohlenwasserstoffe durch Einführung kondensierter aromatischer Kerne sehr tiefarbig werden können, z. B. das rote Di-bi-phenylen-äthylen durch schrittweisen Ersatz der Phenylen- durch Naphthylen-Reste über dunkelrot und dunkelblau grünschwarz<sup>28</sup>), das gelbe Triphenyl-methyl durch Ersatz der Phenyle durch Naphthyle bekanntlich violett.

### Beschreibung der Versuche.

#### Anthrachinon-1.4-dicarbonsäure.

Zu Beginn unserer Versuche zur Darstellung dieser Säure war die elegante Methode von E. de Barry Barnett zum Ersatz von  $\alpha$ -Chlor durch Cyan mit Kupfercyanür in Benzoylcyanid<sup>29</sup>) noch nicht bekannt. Der Weg

<sup>20</sup>) B. 44, 1188 (1911); A. 463, 179 [1928]; s. auch Scholl, Böttger, Hass, B. 62, 621 [1929].

<sup>21</sup>) X-Rays- and Crystal-Structure, London 1925, S. 233.

<sup>22</sup>) s. K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928].

<sup>22a</sup>) Die Vorstellungen von Obermiller (Journ. prakt. Chem. [2] 126, 257 [1930]) über *para*-Bindungen in aromatischen Kernen sind in jeder Hinsicht unhaltbar.

<sup>23</sup>) vergl. v. Auwers A. 430, 257 [1922].

<sup>24</sup>) s. die Versuche von Erich Müller, Zschr. Elektrochem. 31, 146 [1925]; Robert Müller, Aufbau d. chemischen Verbindungen in Ahrens' Sammlung chem. u. chem.-tech. Vorträge, Bd. 30, S. 77 [1928], bei Ferd. Enke, Stuttgart.

<sup>25</sup>) Clar, John, B. 62, 3021 [1929]. Wie wir der Dissertation von Fr. John, Dresden 1930, entnehmen, ist der a. a. O., S. 3025, 3027 als angular aufgefaßte blaue Kohlenwasserstoff in Wirklichkeit auch linear.

<sup>26</sup>) Fr. John, Dissertation, Dresden 1930.

<sup>27</sup>) Kremann, Monatsh. Chem. 43, 269 [1922].

<sup>28</sup>) Wanscheidt, C. 1927, I 92. S. auch die tiefarbigsten Diaryl-alka-polyene von R. Kuhn und A. Winterstein, Dtsch. Reichs-Pat. Anmeldung K 111462 [1928].

<sup>29</sup>) Dtsch. Reichs-Pat. Anmeldung F 60248 (I.-G. Farbenindustrie A.-G.), Beispiel 5.

vom 1.4-Diamino-anthrachinon durch Tetrazotierung erwies sich zu mühsam. Man muß schrittweise vorgehen, über die 4-Amino-anthrachinon-1-carbonsäure, erhält aber schlechte Ausbeuten. Es blieb somit nur die Oxydation von 1.4-Dimethyl-anthrachinon. Die Oxydation kann man sowohl mit Braunstein und konz. Schwefelsäure als auch nach der alten Elbschen Methode mit verd. Salpetersäure durchführen. Nach Elbs entstehen sofort krystallinische Produkte; es ist aber vorteilhaft, die Temperatur 30–40° niedriger zu halten als Elbs.

a) Aus 1.4-Diamino-anthrachinon (bearbeitet von Alfred Keller).

Wir verwandelten 1.4-Diamino-anthrachinon nach den Vorschriften von Gattermann<sup>30)</sup> in 4-Amino-anthrachinon-1-carbonsäure<sup>31)</sup> und verarbeiteten diese weiter in folgender Weise.

#### 1-Cyan-anthrachinon-4-carbonsäure.

Man trägt 15.1 g 4-Amino-anthrachinon-1-carbonsäure unter lebhaftem Rühren nach und nach in eine aus 75 ccm konz. Schwefelsäure und 4.05 g Natriumnitrit bereitete Nitrosylschwefelsäure ein und gießt nach 2 Stdn., falls dann eine Probe in viel Wasser klar löslich ist, auf Eis, wobei sich die Diazoniumsulfat-carbonsäure in gelben Krystallen ausscheidet, was durch Zugabe von wasserfreiem Natriumsulfat vervollständigt wird. Man saugt ab, wäscht mit eiskalter gesättigter Natriumsulfat-Lösung nach, schlämmt den Filtrückstand in wenig Wasser auf und trägt unter gutem Rühren in eine Kaliumkupfercyanür-Lösung (aus 15 g Kupfervitriol und 16.5 g Cyankalium) von 30° ein, erhitzt nach beendeter Stickstoff-Entwicklung zum Sieden, filtriert heiß, wäscht mit heißem Wasser und kocht den Rückstand mit verd. Salpetersäure aus. Ausbeute an roher gelbroter Cyan-carbonsäure 13 g. Man reinigt sie durch Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung mit Tierkohle und Umkrystallisieren des aus dem Filtrate davon durch Ansäuern erhaltenen Niederschlages aus Eisessig. Gelbliche Prismen.

0.2602 g Stbst.: 11.70 ccm N (17°, 752.5 mm).

$C_{16}H_8O_4N$ . Ber. N 5.05. Gef. N 5.24.

Die Säure gibt mit alkalischem Hydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur über olivgrüne Zwischentöne (Chinhydron) eine dunkelrote Lösung (normale Küpe), in der Hitze, mit Zinkstaub und Ammoniak auch schon bei Zimmer-Temperatur, bildet sich durch Reduktion des CN ein freies organisches Radikal (Azyl).

Zur Umwandlung in

#### Anthrachinon-1.4-dicarbonsäure

erhitzt man die 1-Cyan-anthrachinon-4-carbonsäure mit 16 Teilen konz. Schwefelsäure + 4 Tln. Wasser 15 Min. auf 150–160°, gießt die Lösung in Wasser, filtriert und reinigt die Dicarbonsäure durch Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung mit Tierkohle. Aus dem ammoniakalischen Filtrate fällt Salzsäure die Dicarbonsäure als hellgelben krystallinen Niederschlag (9.5 g aus 12.5 g Cyan-anthrachinon-carbonsäure).

<sup>30)</sup> A. 393, 158, 176 [1912].

<sup>31)</sup> Die Umwandlung des 1.4-Diamino-anthrachinons in einer Operation in 1.4-Dicyan-anthrachinon nach Sandmeyer ist uns nicht gelungen.

b) Aus 1.4-Dimethyl-anthrachinon (bearbeitet von Alfred Keller und H. Kurt Meyer).

Die als Ausgangsstoff benötigte 2.5-Dimetho-benzoyl-*o*-benzoesäure wurde etwas abweichend von den bekanntem Verfahren von Elbs<sup>32)</sup> bzw. Heller<sup>33)</sup> vorteilhaft aus Phthalsäure-anhydrid (35 g), *p*-Xylol (25 g) und Aluminiumchlorid (70 g) in Tetrachloräthan (75 g) durch 5-stdg. Einwirkung unter Rühren, anfangs ohne äußere Wärmezufuhr, die 2 letzten Stunden bei 75–80° dargestellt und nach üblicher Aufarbeitung des Rohprodukts durch siedende 10-proz. Sodalösung von Di-*p*-xylyl-phthalid und Dimethyl-anthrachinon befreit. Ausbeute 91% d. Th.<sup>34)</sup>.

Das Tetrachloräthan, zuerst von Ullmann<sup>35)</sup> für Friedel-Craftssche Synthesen vorgeschlagen, ist ein besseres Lösungsmittel für Phthalsäure-anhydrid als Petroläther (Elbs) und ist billiger als *p*-Xylol (Heller).

Die Kondensation der Dimethobenzoyl-benzoesäure zum 1.4-Dimethyl-anthrachinon wurde nach den Literaturangaben<sup>36)</sup> durchgeführt. Die Oxydation des Dimethyl-anthrachinons zur Dicarbonsäure kann man auf zwei Wegen bewerkstelligen:

#### 1. Mit Braunstein und konz. Schwefelsäure.

Man arbeitet in Anlehnung an das Eidgenössische Patent 106216 zur Oxydation von 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon zur 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure, nimmt aber dabei zweckmäßig gefällten Braunstein und muß davon 20% über die berechnete Menge anwenden, da andernfalls mehr oder weniger Methyl-carbonsäure und Aldehyd-carbonsäure entstehen. Wir lösten 5 g 1.4-Dimethyl-anthrachinon in 150 g konz. Schwefelsäure, versetzten mit 30 g Wasser, gaben zu der Suspension unter Rühren bei 60–80° 13.2 g gefällten Braunstein und steigerten die Temperatur dann 2–3 Stdn. auf 110°. Die Ausbeute an roher Dicarbonsäure betrug 90% d. Th. Sie wurde durch Umkrystallisieren aus konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.4), Eisessig und Amylalkohol gereinigt.

#### 2. Mit verd. Salpetersäure (spez. Gew. 1.1) bei 180–190°.

Die hierfür von Elbs<sup>37)</sup> sowie Heller<sup>38)</sup> benutzte Temperatur von 210–220° ist zu hoch, es genügt 5-stdg. Erhitzen auf 180–190°. Auch dann enthält die Säure noch kleine Mengen Stickstoff (0.43%) in Form einer Nitroverbindung, die durch Umkrystallisieren nicht oder nur sehr schwer zu entfernen ist, ist aber doch viel reiner, als wenn unter den Temperaturbedingungen von Elbs und Heller bereitet. Die Ausbeute betrug 95% d. Th.

Im Mittel von 3 Analysen der aus Eisessig krystallisierten Säure wurden gefunden:  
C 65.15, H 2.98; ber. für C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>: C 64.84, H 2.70.

#### Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonsäure (I).

Anthrachinon-1.4-dicarbonsäure wird durch alkalisches Natriumhydro-sulfit bei gewöhnlicher Temperatur langsamer reduziert als Anthra-

<sup>32)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 41, 7, 27, [1890].

<sup>33)</sup> B. 43, 2891 [1910].

<sup>34)</sup> Näheres in der Dissertation von A. Keller, Dresden 1927.

<sup>35)</sup> B. 52, 2108 [1919].

<sup>36)</sup> Heller, B. 43, 2890 [1910].

<sup>37)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 41, 29 [1890].

<sup>38)</sup> B. 43, 2890 [1910].

chinon-1.5-dicarbonsäure<sup>39)</sup>, gibt aber gleichfalls eine rote normale Küpenlösung von anthrahydrochinon-1.4-dicarbonsaurem Natrium. In der Hitze geht die Reduktion, wie später gezeigt werden soll, rasch über die Anthrahydrochinon-Stufe hinaus. Aus der kalt bereiteten roten Küpe fällt Salzsäure die freie Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonsäure aus nicht zu konzentrierten Lösungen als roten deutlich krystallinen, sonst als braunroten Niederschlag, der beim Trocknen dunkelbraun wird. Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonsäure unterscheidet sich also in der Farbe von der Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure, die aus ihrer roten alkalischen Lösung durch Salzsäure sofort violett ausgeschieden wird.

Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonsäure löst sich in Äther sehr schwer rot, die Lösung ist sehr viel luft-beständiger als die Lösungen in alkalischen Mitteln.

### Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonsäure-monolacton (II).

#### 1. Mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge.

Man verküpt 5 g Anthrachinon-1.4-dicarbonsäure in 200 g 5-proz. Natronlauge mit 6 g Natriumhydrosulfit 15 Min. bei 30–35°, versetzt mit 150 g Wasser und fällt mit dem halben Volumen konz. Salzsäure. Erhitzt man nun den erst roten, alsbald braun werdenden Niederschlag von Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonsäure in der Suspension einige Minuten zum Sieden, so geht er über grüne Zwischentöne in das violette flockige Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonsäure-monolacton über. Dieses wird nach dem Filtrieren und Waschen mit viel Wasser auf Ton im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und 2-mal aus siedendem Pyridin (erst 50, dann 85 Tle.) umkrystallisiert. Es scheidet sich aus der langsam erkaltenden Lösung in schönen dunkelblauen Nadeln als reines

#### *prim. Pyridiniumsalz*

aus (30% vom Gewichte des Rohproduktes). Alle Handhabungen sind unter Stickstoff auszuführen.

0.1548 g Sbst.: 0.3965 g CO<sub>2</sub>, 0.0500 g H<sub>2</sub>O. — 0.1449 g Sbst.: 5.40 ccm N (21°, 738 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N (359.1). Ber. C 70.17, H 3.65, N 3.90. Gef. C 69.86, H 3.61, N 4.20.

Das Salz gibt auch bei 100° im Vakuum kein Pyridin ab, sofort dagegen mit Natronlauge. Es löst sich in organischen Mitteln blauviolett. Die Lösung in Pyridin wird von Brom, die in Eisessig von Permanganat sofort entfärbt.

Zur Überführung in die

#### *freie Lacton-carbonsäure*

erhitzt man das feingepulverte Pyridiniumsalz mit 2-n. Schwefelsäure zum Sieden, löst 1 g des auf dem Filter gesammelten und auf Ton getrockneten dunkelviolettblauen Pulvers unter Kohlendioxyd in 500 ccm siedendem Aceton und filtriert nach dem Einengen in Kohlendioxyd auf 120 ccm die noch warme Lösung rasch in ein mit Kohlendioxyd gefülltes Gefäß. Die Lacton-carbonsäure krystallisiert aus der wenn nötig stark gekühlten Lösung als lose Verbindung mit Aceton (1 Mol. Lacton-carbonsäure: 1 Mol. Aceton) in einer Menge von 0.6 g; weitere 0.2 g erhält man durch Einengen der Mutterlauge. Das Krystall-Aceton entweicht bei 80–90° im Vakuum.

<sup>39)</sup> Scholl, Böttger, Hass, B. 62, 625 [1929].

## 2. Mit Natriumhydrosulfit und Eisessig.

Es ist dies der etwas bequemere Weg. 1 g mit konz. Schwefelsäure und Wasser amorph gemachte trockne Anthrachinon-1.4-dicarbonensäure wird mit 20 ccm Eisessig und 1.2 g Natriumhydrosulfit 5 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich die Lacton-carbonsäure als blaues amorphes Pulver aus (0.6–0.7 g). Man filtriert, wäscht mit Eisessig und Wasser nach und krystallisiert wie oben, wenn nötig 2–3-mal, aus Aceton. Die Ausbeute ist etwas geringer als nach dem ersten Verfahren.

4.280 mg Sbst.: 10.745 mg CO<sub>2</sub>, 1.148 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> (280.06). Ber. C 68.56, H 2.88. Gef. C 68.47, H 3.00.

Die Lacton-carbonsäure bildet kompakte Prismen, die im auffallenden Lichte blauschwarz, im durchfallenden Lichte in dünner Schicht blau, anderenfalls undurchsichtig sind. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, zersetzt und verfärbt sie sich unter allmählichem Sintern und läßt keinen deutlichen Schmelzpunkt erkennen. Sie löst sich in heißem Eisessig, Aceton, Alkohol und Pyridin ziemlich schwer, in den übrigen gebräuchlichen organischen Mitteln sehr schwer violettblau bis blau ohne Fluorescenz, zunächst auch in erwärmtem Essigsäure-anhydrid. Mit siedendem Essigsäure-anhydrid schlägt die violette Farbe rasch in Rot um. Dabei entsteht aber kein Dilacton<sup>40)</sup>, wie aus Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure, sondern das Diacetyl-Derivat (III). In konz. Schwefelsäure löst sich die Lacton-carbonsäure hell olivbraun. Sie ist leicht löslich in verd. Ammoniak und stark verd. Natronlauge mit blauer Farbe, bildet aber damit rasch, beim Erwärmen sofort, die rote, sehr luft-empfindliche Küpe (anthrahydrochinon-1.4-dicarbon-saures Salz) zurück. Diese hydrolytische Aufspaltung erfolgt erheblich rascher als bei den nicht carboxylierten Lactonen von Scholl und Renner<sup>41)</sup>.

*Titration mit Permanganat.*

Wir lösten etwa 30 mg Lacton-carbonsäure unter Kohlendioxyd in 50 ccm Aceton, versetzten mit 10 ccm Eisessig (beide Lösungsmittel mit Permanganat gereinigt<sup>42)</sup>) und titrierten unter Kohlendioxyd mit frisch vorbereitetem acetonischen  $n_{50}$ -KMnO<sub>4</sub>. Die violette Lösung wird kurz vor Schluß der Titration rötlich, dann gelb mit deutlich erkennbarem Farbumschlag.

0.0344 g Sbst. verbrauchten 6.27 ccm einer Lösung von 0.0653 g KMnO<sub>4</sub> in 100 ccm Aceton; 0.0339 g Sbst.: 6.38 ccm einer Lösung von 0.0307 g KMnO<sub>4</sub> in 50 ccm Aceton, d. s. auf 1 Mol. C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> (280.06): 1.06 bzw. 1.02 Äquiv. Sauerstoff.

*Titration mit Natriumhypochlorit und Natronlauge.*

Wir lösten die Lacton-carbonsäure unter peinlichem Ausschluß von Luft im Wasserstoff-Strom unter Erwärmen in verd. Natronlauge, wobei durch Verseifung die rote alkalische Lösung der Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonensäure entsteht, und titrierten im Wasserstoff-Strom mit einer nach Graebe<sup>43)</sup> bereiteten, mit arseniger Säure eingestellten, etwa  $n_{50}$ -Natriumhypochlorit-Lösung. Die rote Farbe der Lösung geht über Olivgrün und Grün (Chinhydrin) in Gelb über; der Farbumschlag ist nicht scharf,

<sup>40)</sup> Das Anthrahydrochin-1.4-dicarbonensäure-dilacton haben wir auch durch Behandeln von Anthrachinon-1.4-dicarbonensäure mit konz. Schwefelsäure und Kupferpulver (Methode von Scholl und Wanka, B. 62, 1424 [1929]) nicht erhalten können. Die Reaktion geht nicht über das Dicarbonensäure-monolacton hinaus.

<sup>41)</sup> B. 62, 1278 [1929].

<sup>42)</sup> vergl. B. 62, 1292 [1929].

<sup>43)</sup> B. 35, 2754 [1902].

doch liegt der daraus entspringende Fehler im Bereich von nur 1—2 Zehntel Äquiv. Sauerstoff.

0.0477. 0.0321 g Sbst. verbrauchten 16.15, 10.54 ccm Natriumhypochlorit, wovon 1 ccm =  $2.015 \times 10^{-6}$  Äquiv. Sauerstoff, d. s. auf 1 Mol.  $C_{18}H_9O_5$  (280.06) 1.91, 1.85 Äquiv. Sauerstoff.

**Gemischtes Essigsäure-[acetyl-anthrahydrochinon-1.4-dicarbon-säure-monolacton]-anhydrid (III).**

Anthrahydrochinon-1.4-dicarbon-säure löst sich in Essigsäure-anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur zunächst unverändert braunrot. Bei mäßigem Erwärmen wird die Lösung violett (Lacton-carbonsäure II) beim Sieden rot (Diacyl-Derivat III). Zur Herstellung des letzteren löst man die aus der kalt bereiteten roten alkalischen Hydrosulfit-Küpe der Anthrachinon-1.4-dicarbon-säure (5 g) durch Salzsäure gefällte Anthrahydrochinon-1.4-dicarbon-säure (s. o.), nachdem sie möglichst unter Ausschluß von Luft auf dem Filter gesammelt, gewaschen und auf Ton im Vakuum getrocknet worden ist, in siedendem Essigsäure-anhydrid (75 ccm) und läßt erkalten. Es krystallisieren 2.5 g gemischtes Anhydrid, das wir für die Analyse nochmals, und zwar aus 30 Tln. siedendem Benzol unter Zusatz von 20 Tln. Äther umkrystallisierten (2 g). Die Verbindung bildet zu Drusen vereinigte zinnoberrote Nadeln, beginnt bei  $193^{\circ}$  unscharf zu schmelzen und löst sich ziemlich leicht in den gebräuchlichen organischen Mitteln, ausgenommen Äther und Ligroin, ohne Fluorescenz. Gute Krystallisationsmittel sind außer Benzol: Essigester, Chloroform (mit folgendem Zusatz von Äther) und Alkohol.

0.1529 g Sbst.: 0.3703 g  $CO_2$ , 0.0435 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{12}O_7$  (364.1). Ber. C 65.92, H 3.32. Gef. C 66.05, H 3.18.

Durch siedenden Eisessig wird sie zersetzt unter Bildung von *meso*-Acetyl-anthrahydrochinon-1.4-dicarbon-säure-monolacton (IV).

Dieses krystallisiert aus der siedenden Lösung des gemischten Anhydrids (III) in 16 Tln. Eisessig z. T. schon in der Siedehitze, vollständig beim Erkalten, in roten verästelten Nadeln und schmilzt bei  $239-240^{\circ}$ .

0.1597 g Sbst.: 0.3915 g  $CO_2$ , 0.0448 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{10}O_6$  (322.08). Ber. C 67.06, H 3.13. Gef. C 66.86, H 3.14.

Die Verbindung löst sich schwer in den gebräuchlichen organischen Mitteln, verhältnismäßig leicht in siedendem Eisessig. Sie entsteht auch unmittelbar aus der Anthrahydrochinon-1.4-dicarbon-säure durch Behandeln mit einer Mischung von Eisessig und Essigsäure-anhydrid und kann durch Essigsäure-anhydrid in das gemischte Anhydrid (III) verwandelt werden.

Beide Acetyl-Derivate (III und IV) lösen sich in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung der Acetylgruppen olivbraun wie Anthrahydrochinon-1.4-dicarbon-säure-monolacton (II).