

Tabelle 2.

Isotherme bei  $-72^{\circ}$  des Systems  $\text{GeCl}_4\text{—H}_2\text{O—HCl}$ .Angewandt: 0.3097 g  $\text{GeCl}_4$ , 0.0521 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Steighöhe in mm	Druck in mm Hg	$v_1$ ccm	$v_2$ ccm	$v_1 - v_2$	Mole HCl
1243	1187	130.5	—	—	—
908	847	—	100.3	30.2	0.67
1518	1467	204.2	—	—	—
968	912	—	107.9	96.3	2.13
1535	1475	272.2	—	—	—
1027	970	—	120.0	152.2	3.38
1507	1447	325.5	—	—	—
1087	1026	—	123.0	202.5	4.50
1586	1525	385.9	—	—	—
997	936	—	111.7	274.2	6.10
1612	1550	459.5	—	—	—
974	911	—	107.9	351.6	7.81

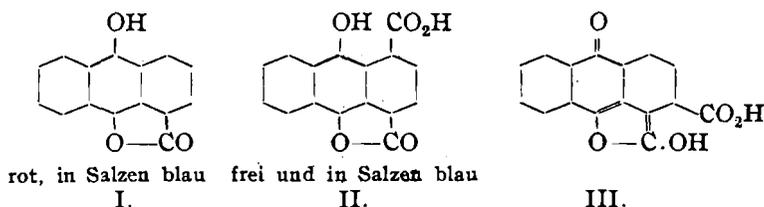
**376. Roland Scholl und Oskar Böttger:**  
**Über blaue carboxylierte Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäure-**  
**lactone (II. Mittel.)<sup>1)</sup> und die Herausbildung bicyclisch kondens-**  
**ierter Lactol-pseudo-carbonsäuren.**

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

(Eingegangen am 24. Juli 1930.)

Schon vor Jahren ist im hiesigen Institute beobachtet worden, daß Anthrachinon-1,2-dicarbonssäure, deren Anhydrid und Imid durch Kupferpulver und konz. Schwefelsäure — Bedingungen, unter denen  $\alpha$ -Aroyl-anthrachinone in die blauen radikalischen sogen. Aroyl-oxantronyle<sup>2)</sup> verwandelt werden — in blaue Substanzen übergehen, die für „Oxantronyle“ gehalten wurden, obwohl sie sich von diesen relativ beständigen Radikalen durch große Empfindlichkeit gegen Luft und Essigsäure-anhydrid unterschieden.

Mittlerweile haben wir festgestellt, worüber vor kurzem berichtet werden konnte<sup>1)</sup>, daß die rote Anthrahydrochinon-1,4-dicarbonssäure durch kurzes Erhitzen mit wäßriger Salzsäure oder mit Eisessig zu dem nicht nur in seinen Salzen, sondern im Gegensatz zu dem nicht carboxylierten roten Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton (I) auch in fester Form und in organischen Lösungsmitteln *blauen*, gegen Luft und Essigsäure-anhydrid empfindlichen Anthrahydrochinon-1,4-dicarbonssäure-monolacton (II), anhydriert wird.



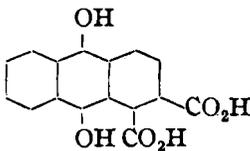
<sup>1)</sup> I. Mittel.: B. 63, 2128 [1930].

<sup>2)</sup> B. 54, 2376 [1921], 56, 919, 1065, 1633 [1923]; Ann. Acad. scient. Fennicae, Serie A, Bd. 29, Nr. 13; Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone [1929], S.792 ff.

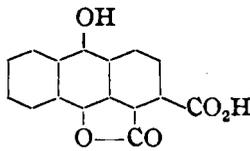
Danach mußten Zweifel auftreten, ob die blauen Produkte aus Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure und ihren Derivaten in die Klasse der „Oxanthroyle“ gehörten, und die Vermutung Platz greifen, daß auch hier Anthrahydrochinon-carbon-lactonsäuren vorliegen. Unsere Versuche haben diese Vermutung im allgemeinen bestätigt, zugleich aber erkennen lassen, daß die Dinge hier nicht so einfach liegen wie bei der 1.4-Säure, indem sie durch die Nachbarstellung der Carboxyle verwickelt werden.

Wenn man Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure,  $C_{16}H_8O_6$ , mit Natriumhydro-sulfit und Eisessig oder die aus der kalten alkalischen Hydrosulfit-Küpe mit Salzsäure gefällte orangefarbene Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonsäure,  $C_{16}H_{10}O_6$ , in der wäßrig-salzsäuren Aufschlämmung kurz zum Sieden erhitzt, erhält man im ersten Falle sofort in krystallinem, im zweiten Falle in zunächst amorphem Zustande ein aus Eisessig, Essigester oder Dioxan in schönen dunkelblauen Krystallen anschließendes Produkt, das mit indifferenten organischen Mitteln blauviolette bis blaue luft-empfindliche Lösungen gibt. Die Verbindung hat nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung  $C_{16}H_8O_5$  wie das Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonsäure-monolacton (II). Die um 1 H ärmeren bzw. reicheren Radikalformeln  $C_{16}H_7O_5$  bzw.  $C_{16}H_9O_5$  sind ausgeschlossen, weil die Verbindung sowohl mit Permanganat in Aceton-Eisessig als auch mit Natriumhypochlorit in Natronlauge titriert 2 Äquiv. Sauerstoff verbraucht.

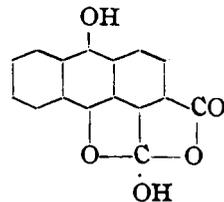
Die nächstliegende Annahme, daß es sich auch hier um eine aus der Anthrahydrochinon-dicarbonsäure (IV) entstandene Lacton-carbonsäure (V) handele, findet in den Eigenschaften der Verbindung keine Bestätigung. Die Verbindung steht in so nahen genetischen Beziehungen zum Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid, daß sie vielmehr als Lactol des Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrids oder *pseudo*-Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonsäure-lacton (VI) betrachtet werden muß.



IV.



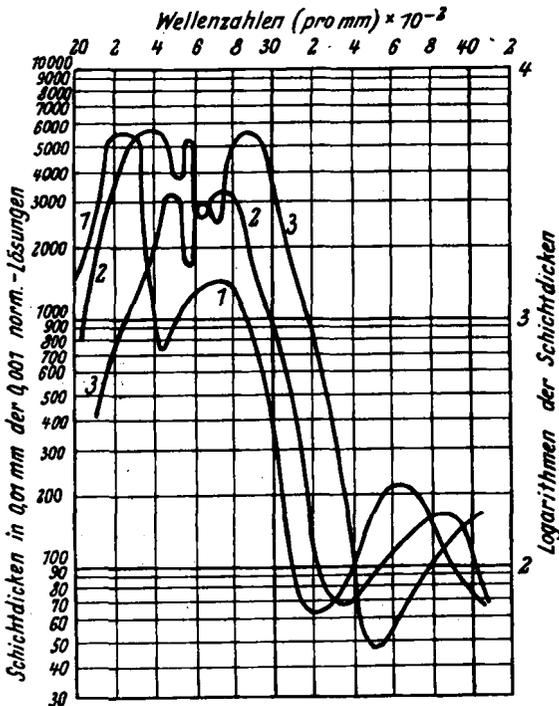
V.



VI.

Diese genetischen Beziehungen sind: 1. Sie entsteht auch aus Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid und Natriumhydrosulfit durch kurzes Kochen mit Eisessig oder schwaches Erwärmen mit Sodalösung (in diesem Falle als Natriumsalz), Bedingungen, unter denen der Anhydrid-Ring des Ausgangsmaterials nicht gelöst wird. 2. In kaltem Eisessig aufgeschlämmt, verwandeln sich die Krystalle der Verbindung bei Zugabe von Eisenchlorid in kurzer Zeit in Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid, ja in ihren blauen Lösungen in indifferenten organischen Mitteln wird sie schon an der Luft zu Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid oxydiert. Sie verbraucht daher auch mit Permanganat in Aceton-Eisessig abweichend vom Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonsäure-monolacton (II) nicht 1, sondern 2 Äquiv. Sauerstoff.

Auch die Frage nach der Reihenfolge, in der bei Bildung des Lactol-anhydrids (VI) Lactol-Ring und Anhydrid-Ring entstehen, läßt sich einwandfrei beantworten. Bei Bildung des Lactol-anhydrids aus Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure mit Natriumhydrosulfit in siedendem Eisessig oder durch Erhitzen der Aufschlammung von Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonsäure in



1. Pseudo- oder Lactol-Form des Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonsäure-lactons (VI) in Essigester.
2. Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonsäure-monolacton (II) in Essigester.
3. Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton (I) in Essigester.

tionskurven des Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonsäure-monolactons (II) und Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactons (I) im allgemeinen überein (s. Figur), die chinoide Formel III ist daher ausgeschlossen.

Die Maxima liegen für VI bei 2435 und 3200 rez. Å.-E., die Minima bei 2245, 2700 und 3640 rez. Å.-E., sind also gegenüber I und II nach kleineren Schwingungszahlen verschoben. Eine Andeutung für das bei I und II noch beobachtete dritte Maximum geringer Tiefe (2630 bzw. 2720 rez. Å.-E.) findet sich hier nicht, was sich durch das Fehlen des  $\alpha$ -ständigen Carbonyls wohl erklären läßt.

Das chemische Verhalten der Verbindung steht, soweit nicht oben bei Ableitung der Lactolring-Formel VI schon angeführt, mit dieser in vollkommener Übereinstimmung. Der Lactol-Ring wird der Erwartung

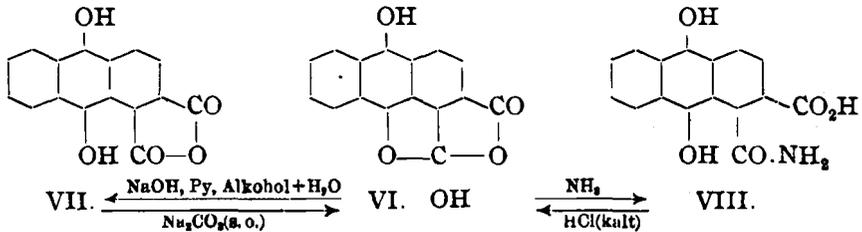
verd. Salzsäure muß, da unter solchen Bedingungen der Säure-anhydrid-Ring primär sicherlich nicht gebildet wird, zuerst der Lacton-Ring entstehen (V), dem sich dann der Anhydrid-Ring spontan angliedert (VI) in derselben Weise, wie er in der Pseudo-Reihe der  $\gamma$ -Carbonyl-carbonsäuren durch Cyclisierung entsteht. Bei seiner Bildung aus Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid mit Natriumhydrosulfit in siedendem Eisessig gliedert sich dagegen umgekehrt der Lactol-Ring an den vorhandenen Anhydrid-Ring an.

Mit der Formel VI stehen nun auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindung in Übereinstimmung. Die Absorptionskurve für Ultraviolett (bis zum Beginn der Absorption des als Lösungsmittel verwendeten Essigsäure-äthylesters) stimmt mit den früher<sup>3)</sup> wiedergegebenen Absorp-

<sup>3)</sup> B. 63, 2131 [1930].

entsprechend außerordentlich leicht — viel leichter als der angegliederte Säure-anhydrid-Ring — gelöst. In reinem wasser-freiem Pyridin nur für kurze Zeit blau in Lösung, wird die Verbindung von stark mit Wasser verd. Pyridin oder von gewöhnlichem (wasser-haltigem) Alkohol in der Hitze fast sofort, offenbar als Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid (VII), rot in Lösung genommen.

Sehr bezeichnend für die Lactol-Säure-anhydrid-Natur (VI) ist das Verhalten gegen Natronlauge, Natriumcarbonat und Ammoniak. Zum Verständnis dieses Verhaltens sei folgendes vorausgeschickt: Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure und Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid geben mit Natriumhydrosulfit und kalter Natronlauge, das Anhydrid zur Schonung des Anhydrid-Ringes mit sehr verdünnter, nur 1–2-proz. Lauge, verschiedene rote Küpen, enthaltend Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonsäure (Küpe A) und Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid (Küpe B). Küpe A (Formel IV) wird durch Luft-Einschütteln über olivfarbene Zwischenstufen (Anthrachinhydrone-1.2-dicarbonsäure<sup>4)</sup>) entfärbt, die aus Küpe A gefällte freie orangefarbene Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonsäure erst durch heiße Salzsäure, wie eingangs ausgeführt, violettblau (VI). Die frisch bereitete Küpe B (VII) dagegen wird durch sofortiges Luft-Einschütteln nicht über olivfarbene, sondern über rein hellrote, relativ luft-beständige Zwischenstufen entfärbt<sup>5)</sup>.



Auch gegen Natriumhydrosulfit und Ammoniak verhalten sich Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure und Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid ganz verschieden. Die Dicarbonsäure gibt eine rote normale ammoniakalische Küpe (Küpe C), enthaltend die Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonsäure (IV) und im wesentlichen, nämlich abgesehen vom Grade der Absättigung der *meso*-Hydroxyle, identisch mit der natron-alkalischen Küpe A. Das Dicarbonsäure-anhydrid dagegen gibt mit Natriumhydrosulfit und Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur eine braunrote Küpe (Küpe D), aus der Salzsäure einen Niederschlag fällt, der

<sup>4)</sup> Scholl, Böttger, B. 68, 2123 [1930].

<sup>5)</sup> Es bildet sich hier anscheinend kein „einfaches“, sondern ein „gemischtes“ Chinhydrone, indem das zuerst entstehende Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid *in statu nascenti* durch Natronlauge leicht zu Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure aufgespalten wird (Scholl, Schwinger, B. 44, 2998 [1911]). Das in beiden Komponenten — Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-anhydrid und Anthrachinon-dicarbonsäure — alkali-lösliche „gemischte“ Chinhydrone ist daher wasser-beständig im Gegensatz zu dem kürzlich beschriebenen Anthrachinhydrone-Natrium (Scholl, Böttger, B. 68, 2120 [1930]).

entweder sofort blauviolett ist oder sich fast sofort bei gewöhnlicher Temperatur von Braun nach Blauviolett verändert. Diese Küpe D enthält offenbar das Ammoniumsalz der Anthrahydrochinon-1.2-dicarbon-amidsäure, (VIII), die erfahrungsgemäß<sup>6)</sup> sich leicht unter Abspaltung von Ammoniak lactonisieren, d. h. in das blaue Pseudo-lacton VI verwandeln muß.

Das Lactol-anhydrid (*pseudo*-Lacton, VI) zeigt gegen Alkalien und Ammoniak folgendes Verhalten: 1. Mit verd. kalter Natronlauge gibt es eine rote Lösung, die nach ihren Eigenschaften identisch ist mit der Küpe B (Anthrahydrochinon-1.2-dicarbon-säure-anhydrid, VII). Mit heißer verd. Natronlauge entsteht dagegen sofort eine rote Lösung mit allen Eigenschaften der Küpe A. 2. Von kalter Sodalösung wird es als blaues, mäßig luft-empfindliches Natriumsalz aufgenommen. Mit kochender Sodalösung gibt es dagegen mißfarbene Lösungen, die, wenn mit Luft lebhaft durchgeschüttelt, blau, in der Ruhe wieder mißfarben werden, bis nach öfterer Wiederholung die Lösung entfärbt ist. Die mißfarbenen Lösungen enthalten also offenbar Mischungen der blauen Salze des Lactol-anhydrids VI mit den roten Salzen der Küpe B (VII). Beim Luft-Einschütteln tritt die blaue Farbe der am wenigsten luft-empfindlichen Salze rein zutage. 3. Wäßriges Ammoniak gibt bei gewöhnlicher Temperatur eine der unter 2 (heißes Natriumcarbonat) erwähnten ähnliche, mißfarbene graue Lösung. Beim raschen Luft-Einschütteln erscheint auch hier die blaue Farbe des *pseudo*-Lacton-Salzes, bis durch Wiederholung des Vorganges die Lösung farblos geworden ist. Diese farblose Lösung enthält nun offenbar die Anthrachinon-1.2-dicarbon-amidsäure,  $C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot NH_2(1) \cdot CO_2H(2)$ ; denn sie gibt mit Hydrosulfit und Ammoniak eine mit Küpe D identische Lösung (VIII), die wie Küpe D mit Salzsäure schon bei Zimmer-Temperatur sofort oder fast sofort das *pseudo*-Lacton VI zurückbildet. Das *pseudo*-Lacton wird also durch kaltes Ammoniak, ganz im Einklange mit unseren Erfahrungen an den Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäure-lactonen<sup>7)</sup>, zum entsprechenden Säure-amid, hier VIII, aufgespalten. Die Lactol-Säure-anhydrid-Formel VI findet somit auch in diesem Verhalten eine überzeugende Bestätigung.

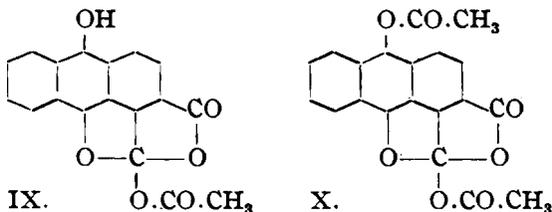
Von der Lactol-Formel leiten sich auch, was nun keines weiteren Beweises bedarf, das von uns erhaltene Mono- und Diacetylderivat ab. Kocht man Anthrachinon-1.2-dicarbon-säure einige Minuten mit Natriumhydrosulfit in Eisessig-Essigsäure-anhydrid, so entsteht über das blaue Lactol (VI) hinweg ein violettstichig-braunrotes, in organischen Mitteln violettrot lösliches Monoacetylderivat, das, weil leicht löslich schon in der Kälte in verd. Natronlauge und verd. Ammoniak, noch ein phenolisches Hydroxyl enthalten muß, also nur der Formel IX entsprechen kann. Durch heiße Natronlauge wird es zur Anthrahydrochinon-1.2-dicarbon-säure (rote Lösung) aufgespalten.

Das Diacetylderivat der Formel X entsteht als orangefarbene Verbindung bei kurzem Kochen des Lactols VI mit Essigsäure-anhydrid

<sup>6)</sup> Scholl, Renner, B. 62, 1279, 1290 [1929].

<sup>7)</sup> Scholl, Renner, B. 62, 1291 [1929].

und wasser-freiem Natriumacetat. Es läßt sich aus siedendem Eisessig ohne Zersetzung umkrystallisieren, kann daher kein gemischtes An-



hydrid mit Essigsäure sein, wie es in dem vor kurzem beschriebenen Essigsäure-[acetyl-anthrahydrochinon-1,4-dicarbonsäure-monolacton]-anhydrid<sup>8)</sup> vorliegt. Entsprechend seiner Konstitution, löst es sich in der Kälte nur langsam in verd. Natronlauge und verd. Ammoniak, in der Hitze wird es, wie das Monoacetylderivat, aufgespalten.

### Beschreibung der Versuche.

#### Anthrahydrochinon-1,2-dicarbonsäure (IV).

Fällt aus der kalt bzw. bei 40–50° (s. u.) bereiteten, dunkelroten alkalischen Hydrosulfit-Küpe der Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure mit Salzsäure als orangefarbener bis ziegelrotbrauner Niederschlag, ist gelb löslich in Äther und wird, wenn in der aus der Küpe erhaltenen Suspension zum Sieden erhitzt, violettblau und gleichzeitig lactonisiert und lactolisiert.

#### *pseudo*-Anthrahydrochinon-1,2-dicarbonsäure-lacton (VI).

1. *Mit alkalischem Hydrosulfit*: Man verküpt 5 g Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure in 300 g 4-proz. Natronlauge mit 6 g Natriumhydrosulfit 10 Min. bei 40–50°, fällt mit konz. Salzsäure, erhitzt die Suspension einige Minuten zum Sieden — alles unter Stickstoff —, filtriert, wäscht mit viel Wasser nach und trocknet den violettblauen Niederschlag auf Ton über Phosphorpentoxyd.

2. *Mit Hydrosulfit und Eisessig*: Man erhitzt 2 g Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure in 80 ccm Eisessig mit 2.8 g Natriumhydrosulfit einige Minuten zum Sieden. Das neue Produkt beginnt schon in der Hitze auszukrystallisieren. Es wird nach dem Erkalten auf dem Filter gesammelt und mit Eisessig und Äther gewaschen.

Auch Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure-anhydrid läßt sich in dieser Weise auf das *pseudo*-Lacton verarbeiten.

3. Nach Reagensrohr-Versuchen auch aus Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure mit konz. Schwefelsäure und Kupferpulver<sup>9)</sup>.

Zur Reinigung krystallisiert man 1 g des nach 1 oder 2 erhaltenen Rohproduktes aus 100–200 Tln. siedendem Eisessig oder siedendem Essigester und erhält die Verbindung so in dunkelblauen, haarfeinen, verfilzten Nadeln. Aus siedendem Dioxan (Sdp. 102°) krystallisiert sie in schönen, kompakten Prismen, aber nur bei raschem Arbeiten, weil siedendes Dioxan sie

<sup>8)</sup> Scholl, Böttger, B. 63, 2138 [1930].

<sup>9)</sup> vergl. Scholl, Wanka, B. 62, 1424 [1929].

ziemlich rasch zerstört. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt etwa 50% d. Th. In ihren Krystallen ist die Verbindung im auffallenden Lichte dunkelblau bis fast schwarz, im durchfallenden Lichte in dünner Schicht violett. Sie schmilzt unter Zersetzung und vorherigem Sintern oberhalb 290°. Für die Analyse wurde ein zweites Mal aus Eisessig umkrystallisiert und bei 120° im Vakuum getrocknet.

0.1561 g Subst.: 0.3917 g CO<sub>2</sub>, 0.0407 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (280.06). Ber. C 68.56, H 2.88. Gef. C 68.44, H 2.92.

Die Verbindung löst sich sehr schwer in Äther und Benzol blauviolett bis blau und ist unlöslich in Ligroin. Diese und die obengenannten Lösungen in organischen Mitteln sind unbeständiger als die des Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonsäure-monolactons. Die Lösung in wasser-freiem Pyridin ist nur für kurze Zeit blau, wäßriges Pyridin und wäßriger Alkohol geben beim Erhitzen sofort rote Lösungen (offenbar Bildung von Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid, VII). An der Luft werden die blauen Lösungen zu Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid oxydiert. Auch in kaltem wäßrigen Natriumcarbonat löst sich die Verbindung blau. Über das weitere Verhalten gegen wäßrige Alkalien und Ammoniak siehe im theoretischen Teile.

#### Titration mit Permanganat.

Wurde wie bei Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonsäure-monolacton in Aceton-Eisessig unter Kohlendioxyd ausgeführt. Die anfangs blaue Lösung wird kurz vor Ende der Titration violett, dann schlägt die Farbe rasch über rötlich in hellfleischfarben um. Die entscheidende Farbänderung liegt im Bereiche von  $\frac{1}{10}$  Äquiv. Sauerstoff.

0.0309 g bzw. 0.0360 g Subst. verbrauchten 10.55 ccm einer Lösung von 0.0324 g KMnO<sub>4</sub> in 50 ccm Aceton bzw. 13.80 ccm einer Lösung von 0.0288 g KMnO<sub>4</sub> in 50 ccm Aceton; d. s. auf 1 Mol. C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (280.06) 1.96 bzw. 1.96 Äquiv. Sauerstoff.

#### Titration mit Hypochlorit.

Die Verfärbung der tiefroten Lösung des *Pseudo*-Lactons in 10-proz. Natronlauge durch Natriumhypochlorit über rotbraun, rot nach gelb kann nur in der Siedehitze titrimetrisch verfolgt werden, da die Oxydation der roten Zwischenstufe vom Chinhydron-Typus (s. im theor. Teil bei „Küpe B“, enthaltend Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid, VII) bei gewöhnlicher Temperatur Minuten erfordert. Im übrigen wurde auch hier wie beim Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonsäure-monolacton verfahren.

0.0346 g bzw. 0.0350 g Subst. verbrauchten 12.3 ccm bzw. 13.3 ccm Natriumhypochlorit, wovon 1 ccm =  $1.990 \times 10^{-5}$  Äquiv. O; d. s. auf 1 Mol. C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (280.06) 1.98 bzw. 2.12 Äquiv. Sauerstoff.

#### Oxydation zum Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid durch Eisenchlorid.

Man schlämmt 1 g kryst. *pseudo*-Lacton (VI) in 100 ccm Eisessig auf und verrührt mit konz. wäßriger Eisenchlorid-Lösung im Überschuß 20–30 Min. bei gewöhnlicher Temperatur. Die Nadeln verschwinden, und an ihrer Stelle krystallisieren gedrungene rechteckige Tafeln von Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid, durch unverändertes *pseudo*-Lacton blau bis blauviolett gefärbt. Durch 2–3-maliges Umkrystallisieren aus Trichlorbenzol (Sdp. 213°) (1 : 65) erhält man das Anhydrid in silberglänzenden, grünlichgrauen, gestreckten Tafeln vom Schmp. 320–321°<sup>10)</sup> in einer Aus-

<sup>10)</sup> Scholl, Schwinger, B. 44, 2997 [1911].

beute von 70% d. Th. Es wurde durch Analyse (ber. C 69.05, H 2.18; gef. C 69.15, H 2.20), Misch-Schmelzpunkt und charakteristisches Verhalten gegen alkalisches Hydrosulfit (s. allgem. Teil) als solches identifiziert.

Daß nicht erst die Behandlung mit siedendem Trichlor-benzol (Sdp. 213°) Anhydrid-Bildung hervorgefufen hat, bestätigten eine Analyse und die charakteristischen Eigenschaften des Rohprodukts.

Wie Eisenchlorid in kaltem Eisessig wirkt anscheinend Nitrobenzol bei 150°.

#### Acetyl-*pseudo*-anthrahydrochinon-1.2-dicarbonensäure-lacton (IX).

Man erhitzt 2 g Anthrachinon-1.2-dicarbonensäure mit 2.8 g Natriumhydrosulfit und 80 ccm einer Mischung von 2 Tln. Eisessig und 1 Tl. Essigsäure-anhydrid wenige Minuten zum Sieden. Die Lösung wird erst blauviolett, zum Schluß violettrot. Die Reaktion geht also über das *pseudo*-Lacton VI. Nach dem Erkalten krystallisieren dunkelviolettstichig-braunrote verästelte Nadeln, die man mit Eisessig, dann mit Wasser wäscht. Ausbeute: 1.65 g. Für die Analyse wurde noch 2-mal aus 80 Tln. Eisessig krystallisiert. Schmp. 255–256°.

0.1350 g Sbst.: 0.3307 g CO<sub>2</sub>, 0.0391 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (322.08). Ber. C 67.06, H 3.13. Gef. C 66.81, H 3.24.

Die Verbindung löst sich leicht in heißem Eisessig und Nitrobenzol, weniger leicht in Xylol violettrot ohne Fluorescenz, sehr schwer in Alkohol (Zersetzung). Aus Essigsäure-anhydrid läßt sie sich unverändert umkrystallisieren. Sie löst sich leicht in kalter verd. Alkalilauge und Ammoniak mit brauner Farbe. Die Lösung in Natronlauge wird, wenn erhitzt, dunkelrot, und nun durch Luft, wie Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonensäure, über olivfarbene Zwischentöne (Chinhydrone-carbonsäure) entfärbt.

Das Acetylderivat (IX) ist auch erhältlich durch kurzes Kochen von *pseudo*-Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonensäure-lacton (VI) mit Essigsäure-anhydrid.

#### Diacetyl-*pseudo*-anthrahydrochinon-1.2-dicarbonensäure-lacton (X).

Man erhitzt 1 g reines *pseudo*-Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonensäure-lacton (VI) mit 40 ccm Essigsäure-anhydrid und 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat kurz zum Sieden. Die violette Lösung wird dabei rot und scheidet nach dem Erkalten den Diacetylkörper in schönen, orange-farbenen Nadeln in quantitativer Ausbeute aus. Für die Analyse wurde noch einmal aus 100 ccm Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert.

28.98 mg Sbst.: 70.05 mg CO<sub>2</sub>, 8.72 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> (364.1). Ber. C 65.92, H 3.32. Gef. C 65.92, H 3.37.

Die Verbindung dunkelt und schmilzt bei 284–285°. Sie löst sich in den meisten Mitteln schwer, leicht in siedendem Nitrobenzol, ziemlich schwer in siedendem Eisessig gelb fluorescenzlos, in siedendem Benzol und Chlorbenzol gelb mit grüner Fluorescenz, sehr schwer in Alkohol mit bläulicher Fluorescenz. Sie läßt sich ohne Verlust eines Essigsäure-Restes aus etwa 300 Tln. siedendem Eisessig umkrystallisieren. Die dabei erhaltenen Krystalle stimmen in Misch-Schmelzpunkt, Analyse (gef. C 65.86, H 3.50) und sonstigen Eigenschaften mit dem Diacetyl-derivat überein. Es liegt

somit kein gemischtes Essigsäure-carbonsäure-anhydrid vor, wie z. B. im Essigsäure-[acetyl-anthrahydrochinon-1.4-dicarbon-säure-mono-lacton]-anhydrid<sup>11)</sup>.

Das Diacetyl-derivat entsteht auch bei längerem Kochen von Anthrachinon-1.2-dicarbon-säure-anhydrid (0.5 g) mit Natriumhydrosulfit (0.7 g), Eisessig (1 g) und viel Essigsäure-anhydrid (25 g).

**377. Roland Scholl und Oskar Böttger:  
Verhalten von Anthrachinon-carbonsäuren gegen Natriumhydro-  
sulfit und über Anthranol- $\alpha$ -carbonsäure-lactone (unter Mit-  
wirkung von Johannes Horn†),**

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

(Eingegangen am 24. Juli 1930.)

In mehreren Mitteilungen<sup>1)</sup> über Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäure-lactone ist an den Beispielen der Anthrahydrochinon-1-carbonsäure, -1.2-, -1.4- und -1.5-dicarbon-säure gezeigt worden, daß diese Säuren, wie man sie aus den kalt bereiteten alkalischen Hydrosulfit-Küpen beim Ansäuern erhält, durch Essigsäure-anhydrid, z. T. schon durch heiße Salzsäure, leicht lactonisiert werden. Als wir die aus den mehr oder weniger hoch erhitzten alkalischen Hydrosulfit-Küpen der Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäuren-gefällten Küpensäuren mit Essigsäure-anhydrid lactonisieren wollten, erhielten wir Ergebnisse, die von den eben genannten verschieden waren und uns veranlaßten, die Verhältnisse bei der Anthrachinon-1.5-dicarbon-säure genauer zu untersuchen.

Aus Anthrachinon-1.5-dicarbon-säure,  $C_{16}H_8O_6$ , in alkalischer Lösung entsteht mit Natriumhydrosulfit bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur eine rote, luft-empfindliche Küpe, aus der Salzsäure, wie a. a. O. ausgeführt, einen violetten Niederschlag von Anthrahydrochinon-1.5-dicarbon-säure fällt. Erhitzt man aber die rote alkalische Lösung auch nur 1 Min. zum Sieden, dann ist sie viel weniger luft-empfindlich geworden und gibt nun nach dem Erkalten mit Salzsäure an Stelle des violetten einen ziegelrotbraunen Niederschlag von ganz anderen Eigenschaften. Da er in indifferenten Mitteln unlöslich ist, kann er nicht durch Krystallisieren gereinigt werden. Siedendes Essigsäure-anhydrid nimmt ihn in Lösung und scheidet beim Erkalten gelbbraune, goldglänzende Krystalle einer Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{10}O_5$  aus. Die Substanz zeigt sowohl die Eigenschaften eines gemischten Anhydrids mit Essigsäure als auch die Eigenschaften eines Lactons. In kalter verd. Natronlauge nur langsam löslich, wird sie durch siedende 50-proz. Essigsäure unter Abspaltung von Essigsäure zu einer gelbbraunen Lactonsäure  $C_{16}H_8O_4$  hydrolysiert<sup>2)</sup>; die in kalter Natronlauge leicht löslich ist und, mit Natronlauge kurz erhitzt, unter Aufnahme von Wasser in eine orangefarbene Dicarbon-säure  $C_{16}H_{10}O_5$

<sup>11)</sup> B. 63, 2138 [1930].

<sup>1)</sup> Scholl, Böttger, Hass, B. 62, 616 [1929]; Scholl, Böttger, B. 63, 2128, 2432 [1930]; vergl. auch Scholl, Renner, B. 62, 1278 [1929] und Scholl, Wanke, B. 62, 1424 [1929].

<sup>2)</sup> s. die analogen Spaltungen der gemischten Essig-Anthrachinon-carbonsäuren, Scholl, Hass, Meyer, B. 62, 107 [1929].