

Figur 2 zeigt, die Molekulargewichts-Zunahme deutlich rascher als in Gefäßen aus gewöhnlichem Glas.

Frl. Else Schumann danke ich für die große Sorgfalt, mit der sie die Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen ausgeführt hat.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanke ich die Mittel zu dieser Untersuchung.

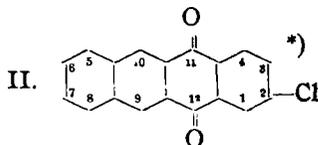
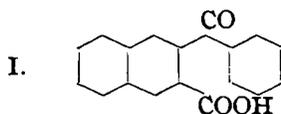
## 260. Hans Waldmann und Hermine Mathiowetz: Über einen neuen Aufbau in der *lin.* Benzanthrachinon-Reihe.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 1. Mai 1931.)

Als erste Verbindung der *lin.* Benzanthrachinon-Reihe wurde von Roser<sup>1)</sup> das sog. Isoäthin-diphthalid beschrieben. Seine Konstitution als 1,4-Dioxy-2,3-benzanthrachinon erkannten Gabriel und Leupold<sup>2)</sup>. Die Bildung dieses Körpers erfolgt durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid und Bernsteinsäure mittels Alkaliacetaten und Umlagerung des entstandenen Äthin-diphthalids mit Kaliummethylat. Ein anderer Weg zum Aufbau dieser Reihe ist von Deichler und Weizmann<sup>3)</sup> besprochen worden. Sie kondensierten Phthalsäureanhydrid und seine Substitutionsprodukte mit  $\alpha$ -Naphthol mittels Borsäure zu *o*-[Oxy-naphthoyl]-benzoesäuren, die dann durch Erhitzen mit Schwefelsäure zum Chinon kondensiert werden. Diese Methoden haben jedoch nur eine beschränkte Anwendung finden können, da sie nur Oxy-derivate geben, und da auch zum Teil die Ausbeuten schlecht sind. Um auf diese Weise zum 2,3-Benzanthrachinon selbst zu gelangen, muß man erst das Mono- oder Dioxychinon zum 2,3-Benzanthracen reduzieren, das bei der Oxydation mit Chromsäure 2,3-Benzanthrachinon gibt. Dieses Verfahren ist recht umständlich und wenig ergiebig. Einfacher erhält man das Chinon durch Kondensation von 2,3-Naphthalin-dicarbonsäureanhydrid und Benzol mittels Aluminiumchlorids. Das war erst möglich geworden, nachdem der eine<sup>4)</sup> von uns eine bequeme Methode zur Darstellung der 2,3-Naphthalin-dicarbonsäure angegeben hatte. Ausgangsmaterial ist die technisch leicht zugängliche 2,3-Amino-naphthoesäure, die über die 2,3-Naphthalin-nitril-carbonsäure in die 2,3-Dicarbonsäure übergeführt wird. Die Ausbeute an reinem Anhydrid, berechnet auf das Ausgangsmaterial, beträgt ca. 50%. Für die rasche Darstellung der Dicarbonsäure eignet sich das im praktischen Teil nochmals angegebene abgekürzte Verfahren.

Bei der Kondensation von 2,3-Naphthalin-dicarbonsäureanhydrid mit Benzol entsteht die zu erwartende 2-Benzoyl-3-naphthoesäure (I).



<sup>1)</sup> B. 17, 2774 [1884].    <sup>2)</sup> B. 31, 1159 [1898].    <sup>3)</sup> B. 36, 719 [1903].

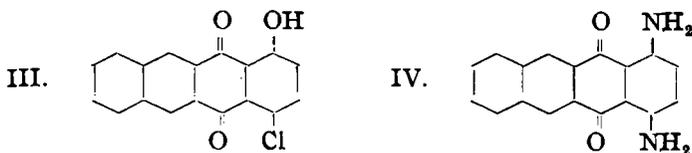
<sup>4)</sup> Waldmann, Journ. prakt. Chem. [2] 128, 150 [1930].

<sup>\*)</sup> Bezifferung nach Literatur-Register d. Organ. Chemie, Bd. III, S. (76) [1921].

Von den Versuchen, die Ketonsäure zum Chinonring zu schließen, war am ergiebigsten, die Säure in einer Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze während 1 Stde. bei 130–140° zu erhitzen. Dieses Verhalten war nicht vorauszusehen. Solche Schmelzen wurden bisher verwendet zur Kondensation von Säureanhydriden mit Phenolen in einem Arbeitsgang über die Ketonsäuren zum Chinon, oder nur zu den Ketonsäuren selbst.

Analog wie bei Benzol verläuft die Kondensation des Naphthalin-dicarbonensäure-anhydrids mit Toluol und Chlor-benzol zu der 2-[*p*-Methyl-benzoyl]-3-naphthoesäure und zu der 2-[*p*-Chlor-benzoyl]-3-naphthoesäure. Erstere wurde durch die Säurechlorid-Aluminiumchlorid-Methode in das 2-Methyl-2.3-benzanthrachinon übergeführt, während die [Chlor-benzoyl]-naphthoesäure in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze in guter Ausbeute das zugehörige 2-Chlor-2.3-benzanthrachinon (II) lieferte. Dieses gab mit Ammoniak unter Druck das 2-Amino-2.3-benzanthrachinon. Es wurde in der Absicht hergestellt, durch Kalischmelze das entsprechende Dibenzo-indanthren zu erhalten. Wohl wurde ein blaugrünes Kondensationsprodukt gewonnen, das sich aber weder verküpen ließ, noch in hochsiedenden Mitteln genügend löslich war, um für eine Analyse vorbereitet zu werden.

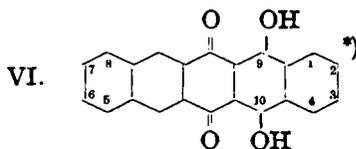
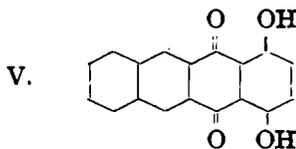
Recht glatt kondensiert sich in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze das 2.3-Naphthalin-dicarbonensäure-anhydrid mit *p*-Chlor-phenol zum 1-Chlor-4-oxy-2.3-benzanthrachinon (III). Diese Verbindung gibt



beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid 1.4-Dichlor-2.3-benzanthrachinon. Man könnte zum Dichlor-derivat auch durch Kondensation von 2.3-Naphthalin-dicarbonensäure-anhydrid mit *p*-Dichlor-benzol und Ringschluß der erhaltenen Ketonsäure gelangen, aber zweifellos ist die erwähnte Reaktionsfolge viel einfacher und ergiebiger. Das Dichlor-benzanthrachinon tauscht mit Anilin und *p*-Toluidin in glatter Reaktion die beiden Chloratome aus, es entsteht 1.4-Dianilino- und 1.4-Di-*p*-toluidino-2.3-benzanthrachinon. Nach der Sulfierung färbt letzteres Wolle in echten blautichig-grünen Tönen. Es entspricht dem Alizarincyanin-Grün der Anthrachinon-Reihe. Das 1.4-Dichlor-2.3-benzanthrachinon ließ sich weiterhin mit Hilfe von *p*-Toluolsulfamid über das 1.4-Di-*p*-toluolsulfamido-2.3-benzanthrachinon in das 1.4-Diamino-2.3-benzanthrachinon (IV) überführen. Recht gut gelang auch die Umsetzung des 1-Chlor-4-oxy-2.3-benzanthrachinons mit *p*-Toluolsulfamid zu dem 1-*p*-Toluolsulfamido-4-oxy-2.3-benzanthrachinon. Durch Verseifen mit Schwefelsäure entsteht daraus 1-Amino-4-oxy-2.3-benzanthrachinon.

So wie *p*-Chlor-phenol kondensiert sich auch Hydrochinon mit dem Säure-anhydrid in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze in guter Ausbeute zum 1.4-Dioxy-2.3-benzanthrachinon oder *lin.* Naphthchinizarin (V). Mit *p*-Toluol-sulfonsäure-methylester wurde dessen

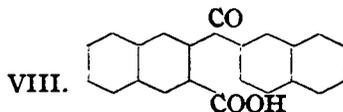
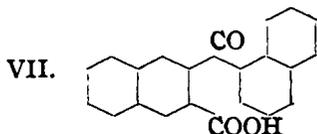
Dimethyläther erhalten und durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure das 1.4-Dioxy-2.3-benzoxanthron.



Weiterhin gelang die Kondensation des 2.3-Naphthalin-dicarbon-säure-anhydrids mit Chlor-hydrochinon, Methyl-hydrochinon und Oxy-hydrochinon. So wurden das 2-Chlor-, 2-Methyl- und 2-Oxy-1.4-dioxy-2.3-benzanthrachinon erhalten. Letztere Verbindung entspricht dem Purpurin der Anthrachinon-Reihe. Ferner entstand mit *p*-Kresol das 1-Methyl-4-oxy-2.3-benzanthrachinon, mit 1.4-Dioxy-naphthalin das 9.10-Dioxy-2.3,6.7-dibenzanthrachinon (VI).

Mit Brenzcatechin und Resorcin konnten bisher noch keine eindeutigen Kondensationsprodukte erhalten werden. Während bei den vorstehend benutzten Phenolen die Konstitution der entstandenen Produkte ohne weiteres aus der Kondensation selbst folgt, ist dies bei der Kondensation des 2.3-Naphthalin-dicarbon-säure-anhydrids mit  $\alpha$ -Naphthol nicht mehr der Fall. Hier kann der Rest des Anhydrids in *ortho*- und *para*-Stellung zum Hydroxyl treten. Die Reaktion wurde deshalb zunächst auf den einfacheren Fall der Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit  $\alpha$ -Naphthol übertragen und hierbei 1-Oxy-2.3-benzanthrachinon erhalten. Dieses ist bekannt und von Deichler und Weizmann (l. c.) auf andere Weise erhalten worden.  $\alpha$ -Naphthol und Phthalsäure-anhydrid geben also in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze *lin.* Oxy-benzanthrachinon, d. h. der Eingriff des Phthaloylrestes erfolgt in der der Hydroxylgruppe benachbarten  $\beta$ -Stellung. In Analogie des Phthalsäure-anhydrids zum 2.3-Naphthalin-dicarbon-säure-anhydrid kann man bei diesem ein gleiches Verhalten für wahrscheinlich annehmen und sein Kondensationsprodukt mit  $\alpha$ -Naphthol vorbehaltlich als 9-Oxy-2.3,6.7-dibenzanthrachinon formulieren.

In der Absicht, das bisher unbekannt *ang.* Dibenzanthrachinon herzustellen, wurde die Kondensation von 2.3-Naphthalin-dicarbon-säure-anhydrid mit Naphthalin versucht. Bei der Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit Naphthalin tritt der Phthaloylrest in eine  $\alpha$ -Stellung des Naphthalins<sup>6)</sup> ein. Dagegen konnte gezeigt werden, daß sich beim 2.3-Naphthalin-dicarbon-säure-anhydrid sein Rest an eine  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung des Naphthalins anlagert und die beiden Säuren VII und VIII nebeneinander entstehen.



<sup>6)</sup> Bezifferung nach Literatur-Register d. Organ. Chemie, Bd. III, S. (85) [1921].

<sup>5)</sup> A. 840, 251 [1905].

Die Trennung des durch Ringschluß gebildeten Gemisches von *ang.* und *lin.* Dibenzanthrachinon gelang relativ leicht. Die *lin.* Verbindung ist identisch mit dem von Mills und Mills<sup>6)</sup> beschriebenen Dinaphthanthrachinon (nach Scholls Nomenklatur 2.3, 6.7-Dibenzanthrachinon). Zu dieser Verbindung führte die genannten Forscher die Reduktion des 2.3, 6.7-Dibenzanthradichinons-(1.4, 5.8) zum Tetrahydrid des Stamm-Kohlenwasserstoffes und Oxydation dieser Verbindung mit Eisenchlorid.

Schließlich wurden noch Versuche angestellt, zu der dem Silbersalz der Anthrachinon-Reihe entsprechenden Verbindung zu gelangen. Die oben erwähnte 2-[*p*-Chlor-benzoyl]-3-naphthoesäure wurde unter Benutzung der Angaben des Engl. Pat. 273 347 in die 2-[*p*-Sulfobenzoyl]-3-naphthoesäure umgewandelt und diese zur 2.3-Benzanthrachinon-6-sulfonsäure ringzuschließen versucht. Aber entweder vollzog sich der Ringschluß überhaupt nicht, oder es trat beim Erhitzen mit 5-proz. Oleum wohl Ringschluß, aber gleichzeitig noch weitere Sulfonierung ein, so daß immer nur eine Disulfonsäure erhalten wurde.

Bei Erscheinen der Arbeit des einen von uns (Waldmann) l. c. machte Hr. Prof. Dr. Fritz Mayer-Frankfurt a. M. aufmerksam, daß ein Thema ähnlichen Inhalts an seinem Institut bearbeitet wurde. Nach gegenseitiger Verständigung schreibt Hr. Prof. Dr. Fritz Mayer: „Hr. Waldmann hat mir freundlicher Weise seine Arbeit zur Einsicht überlassen mit Rücksicht auf die Tatsache, daß in der von mir angeregten Dissertation des Hrn. R. Schiffner (Frankfurt a. M., 1930) eine ähnliche, noch nicht veröffentlichte Untersuchung über die Kondensationsfähigkeit der Naphthalin-2.3-dicarbon-säure vorliegt, von der Hr. Waldmann bei der Durchführung seiner Versuche keine Kenntnis hatte. Da die Ergebnisse sich in fast allen wesentlichen Punkten mit denen der vorliegenden Arbeit decken, so sehe ich von einer Veröffentlichung ab. Fritz Mayer.“

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 2.3-Naphthalin-dicarbon-säure-anhydrids.

140.5 g 2.3-Amino-naphthoesäure wurden mit 300 ccm Wasser angeeigt und dann mit 116 g konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) verrieben und schließlich noch 1700 ccm Wasser zugegeben. Hierzu läßt man unter Kühlung und Rühren eine Lösung von 50 g Natriumnitrit in 300 ccm Wasser fließen. Die Temperatur kann bis gegen +10° steigen. Die Diazolösung wurde unter gutem Rühren in eine nahe zum Sieden erhitzte Lösung von 375 g Kupfersulfat und 450 g Kaliumcyanid (96-proz.) in 3 l Wasser eingetragen. Es wurde noch einige Zeit gekocht, dann schwach alkalisch gemacht und filtriert; schließlich wurde diese alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert, abfiltriert und der Rückstand mit Salzsäure 2 Stdn. lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und nach folgender Vorschrift vollkommen verseift: 5 g 2.3-Naphthalin-nitril-carbonsäure werden in 15 g Eisessig gelöst und eine Mischung aus 20 g konz. Schwefelsäure und 10 ccm Wasser zugegeben. Es wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Schließlich wird mit Wasser verdünnt, filtriert, der Rückstand mit Sodalösung in der Hitze digeriert, abermals filtriert und mit Salzsäure ausgefällt. Nach dem Trocknen wurde im Vakuum bei 240° sublimiert und das 2.3-Dicarbon-säure-anhydrid in einer Ausbeute von ca. 50% d. Th. vom Schmp. 246° erhalten.

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London 101, 2194 [1912].

### Kondensation von Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit Benzol.

26 g Anhydrid und 36 g Aluminiumchlorid wurden verrieben und mit 70 g Benzol übergossen. Die Mischung wurde unter lebhaftem Rühren zunächst langsam auf 100° und nach 8 Stdn. noch kurze Zeit auf 120° erhitzt. Dann wurde zersetzt, das Benzol abgeblasen und mit Sodalösung ausgezogen. Aus dieser Lösung wurde die Säure mit Salzsäure ausgefällt. Ausbeute 87% d. Th. Die 2-Benzoyl-3-naphthoesäure ist leicht löslich in heißem Chloroform und bildet aus diesem feine Prismen, die bei 209.5° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

0.1224 g Sbst.: 0.3516 g CO<sub>2</sub>, 0.0473 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 78.3, H 4.4. Gef. C 78.4, H 4.3.

Methylester der 2-Benzoyl-3-naphthoesäure: 2 g Säure wurden in 20 g Methylalkohol und 2 g konz. Schwefelsäure 4 Stdn. lang gekocht. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmilzt der Ester bei 119—120°.

0.2496 g Sbst.: 0.2000 g AgJ.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. OCH<sub>3</sub> 10.7. Gef. OCH<sub>3</sub> 10.6.

Ringschluß der Säure zum 2.3-Benzanthrachinon: 5 g Säure wurden bei 130—140° in eine Schmelze von 50 g Aluminiumchlorid und 10 g Kochsalz eingetragen und 1 Stde. bei dieser Temperatur gerührt. Die Schmelze färbte sich erst rot, dann rotviolett. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser zersetzt und der Rückstand mit Sodalösung ausgekocht. Durch Sublimation im Vakuum erhielt man 3 g 2.3-Benzanthrachinon vom Schmp. 294°, d. i. 64% d. Th.

0.1406 g Sbst.: 0.4305 g CO<sub>2</sub>, 0.0483 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.7, H 3.9. Gef. C 83.5, H 3.8.

### 2.3-Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid und Toluol.

Die Kondensation wurde in gleicher Weise bewirkt, wie bei der Reaktion mit Benzol angegeben. Die angewandten Mengenverhältnisse waren: 13 g Anhydrid, 18 g Aluminiumchlorid und 42 g Toluol. Die resultierende 2-[*p*-Methyl-benzoyl]-3-naphthoesäure krystallisiert aus Toluol in Nadeln vom Schmp. 214°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

0.2056 g Sbst.: 0.5910 g CO<sub>2</sub>, 0.0905 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 78.6, H 4.8. Gef. C 78.4, H 4.9.

Ringschluß zum 2-Methyl-2.3-benzanthrachinon: 5 g Säure wurden mit Thionylchlorid in das Säurechlorid verwandelt und dieses mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff und 4 g Aluminiumchlorid einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt<sup>7)</sup>. Nach der üblichen Aufarbeitung und Sublimation im Vakuum wurden 0.8 g Chinon erhalten. Aus Xylol gelbe Krystalle vom Schmp. 240—242°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

0.0298 g Sbst.: 0.0915 g CO<sub>2</sub>, 0.0120 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.8, H 4.4. Gef. C 83.5, H 4.5.

### 2.3-Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid und Chlor-benzol.

Zu 30 g Anhydrid in 145 g Chlor-benzol wurden unter Rühren im Laufe 1/2 Stde. 50 g Aluminiumchlorid gegeben und die Temperatur langsam auf

<sup>7)</sup> Monatsh. Chem. 41, 592 [1920].

100° erhöht. Nach 8 Stdn. wurde das Kondensationsprodukt wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute 31 g. Die 2-[*p*-Chlor-benzoyl]-3-naphthoesäure ist gut löslich in heißem Toluol. Schmp. 232°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot.

0.2694 g Sbst.: 0.1221 g AgCl.

$C_{18}H_{11}O_3Cl$ . Ber. Cl 11.4. Gef. Cl 11.2.

Methylester: 1 g 2-[*p*-Chlor-benzoyl]-3-naphthoesäure wurde mit 8 g Methylalkohol und 0.9 g konz. Schwefelsäure 4 Stdn. gekocht. Beim Erkalten krystallisiert der Ester in seidglänzenden, langen Nadeln vom Schmp. 113°.

0.2405 g Sbst.: 0.1780 g AgJ.

$C_{19}H_{13}O_3Cl$ . Ber.  $OCH_3$  9.5. Gef.  $OCH_3$  9.8.

Ringschluß zum 2-Chlor-2.3-benzanthrachinon: 10 g reine [Chlor-benzoyl]-naphthoesäure wurden in eine Schmelze von 100 g Aluminiumchlorid und 20 g Kochsalz bei 130—140° eingetragen. Die Schmelze färbte sich zuerst grün, sodann blauviolett. Es wurde noch 1 Stde. gerührt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser zersetzt und der Rückstand mit verd. Sodalösung ausgekocht. Ausbeute ca. 64% d. Th. Zur Reinigung wurde im Vakuum sublimeriert und aus Eisessig umkrystallisiert. Das Chinon bildet gelbe, feine, verfilzte Nadeln, die bei 245° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett. Mit alkalischer Hyposulfit-Lösung gibt es eine grüne Küpe.

0.2057 g Sbst.: 0.1018 g AgCl.

$C_{18}H_9O_2Cl$ . Ber. Cl 12.1. Gef. Cl 12.2.

2-Amino-2.3-benzanthrachinon: 10 g 2-Chlor-2.3-benzanthrachinon wurden mit 300 ccm konz. Ammoniak und 5 g Kupferchlorid im Autoklaven 30 Stdn. auf 230° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt und von dem in Nadeln abgeschiedenen Aminokörper filtriert. Das Amino-benzanthrachinon ist wenig löslich in Eisessig und Xylol, gut löslich in heißem Nitro-benzol. Es bildet aus Xylol feine braune Nadeln, die bei 310° noch nicht schmelzen. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe und gibt mit alkalischer Hyposulfit-Lösung eine grüne Küpe.

0.0316 g Sbst.: 1.5 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ . Ber. N 5.1. Gef. N 5.3.

### 2.3-Naphthalin-dicarbon säure-anhydrid und *p*-Chlor-phenol.

20 g Anhydrid und 14.2 g *p*-Chlor-phenol wurden bei 180° in eine Schmelze von 70 g Aluminiumchlorid und 14 g Kochsalz eingetragen. Dann wurde die Temperatur 3 Stdn. auf 210° gehalten. Die Schmelze war zähflüssig und dunkelrotbraun gefärbt. Nach dem Erkalten wurde mit viel Wasser aufgekocht, filtriert und der Rückstand aus Chlor- oder Nitro-benzol umkrystallisiert. Ausbeute 22 g. Aus Nitro-benzol gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 289°. Konz. Schwefelsäure wird intensiv blau gefärbt.

0.3599 g Sbst.: 0.1723 g AgCl.

$C_{18}H_9O_3Cl$ . Ber. Cl 11.6. Gef. Cl 11.8.

### 1.4-Dichlor-2.3-benzanthrachinon.

Diese Verbindung wird am besten erhalten unter Benutzung der Angaben von Ullmann und Conzetti<sup>8)</sup> für die Herstellung des 1.4-Dichlor-anthra-

<sup>8)</sup> B. 53, 826 [1920].

chinons. 10 g 1-Oxy-4-chlor-benzanthrachinon und 10 g Phosphor-pentachlorid wurden gut verrieben und im Ölbad auf 160° derart erhitzt, daß das gebildete Phosphoroxychlorid abdestillieren konnte. Nach 3 Stdn. wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert und aus Xylol umkrystallisiert. Es bildet gelbe, lange, feine Nadeln, die bei 298° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blautichig-rot.

0.1463 g Sbst.: 0.1276 g AgCl.

$C_{18}H_8O_2Cl_2$ . Ber. Cl 21.7. Gef. Cl 21.6.

1.4 - Dianilino - 2.3 - benzanthrachinon: 2.8 g Dichlor - benzanthrachinon, 3 g Kaliumacetat, 0.2 g Kupferpulver wurden mit 12 g Anilin unter Rühren im Ölbad auf 185° erhitzt. Die Lösung wurde erst rotviolett, dann grün und schließlich blau. Nach 5 Stdn. wurde mit Alkohol verdünnt, filtriert und der Rückstand mit verd. Salzsäure ausgekocht. Das Dianilino-benzanthrachinon löst sich gut in Xylol mit blauer Farbe und krystallisiert daraus in tiefdunkelblauen, glänzenden Nadelchen, die oberhalb 310° schmelzen. Konz. Schwefelsäure wird grün gefärbt.

0.0210 g Sbst.: 1.25 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{30}H_{20}O_2N_2$ . Ber. N 6.4. Gef. N 6.5.

1.4-Di-*p*-toluido-2.3-benzanthrachinon: 2.8 g Dichlor-benzanthrachinon wurden mit 3 g Kaliumacetat, 0.2 g Kupferpulver in 16 g *p*-Toluidin unter Rühren 5 Stdn. im Ölbad auf 185° erhitzt. Dann wurde mit Alkohol verdünnt, filtriert und mit verd. Salzsäure ausgekocht. Gut löslich in Xylol mit blauer Farbe; blaue Nadeln mit violetter Oberflächenfarbe, die bei 310° noch nicht schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst mit grüner Farbe. Durch vorsichtige Sulfierung mit 10-proz. Oleum wurde ein Sulfo körper gewonnen, der Wolle blaugrün anfärbt.

0.1736 g Sbst.: 9.85 ccm N (22°, 734 mm).

$C_{32}H_{24}O_2N_2$ . Ber. N 6.0. Gef. N 6.2.

1.4 - Di - *p* - toluolsulfamido - 2.3 - benzanthrachinon: 3.1 g Dichlor-benzanthrachinon wurden mit 4 g *p*-Toluol-sulfamid, 2 g wasserfreiem Kaliumacetat und 0.1 g Kupferacetat in 35 ccm Nitro-benzol 4 Stdn. im Ölbad auf 200—210° erhitzt. Das Nitro-benzol wurde mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand mit Alkohol digeriert, um die letzten Spuren Nitro-benzol zu entfernen. Schließlich wurde mit heißer verd. Salzsäure gewaschen. Die Ausbeute betrug nach 1-maligem Umlösen aus Xylol 81% d. Th. Leicht löslich in Nitro-benzol, weniger löslich in Xylol. Orange-gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 290—291°.

0.0201 g Sbst.: 0.83 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{32}H_{24}O_6N_2S_2$ . Ber. N 4.7. Gef. N 4.5.

1.4-Diamino-2.3-benzanthrachinon: 2 g der Toluolsulfamido-Verbindung wurden mit 20 g konz. Schwefelsäure übergossen und die rotbraune Lösung 20 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Ausgießen in Wasser fiel zunächst das braune Sulfat aus, das nach dem Absaugen mit Natriumbicarbonat-Lösung in die violette freie Base überging. Sie löst sich in konz. Salzsäure mit schwach gelber Farbe und ist in Wasser mit rotvioletter Farbe löslich. Ausbeute 89% d. Th. Von Nitro-benzol, Anilin und Pyridin wird sie mit dunkelrotvioletter Farbe gelöst. Aus Pyridin nach

längerem Stehen violette, metallisch glänzende Krystalle. Sie schmelzen bei  $310^{\circ}$  noch nicht.

0.0309 g Sbst.: 2.83 ccm N ( $22^{\circ}$ , 734 mm).

$C_{18}H_{12}O_2N_2$ . Ber. N 9.7. Gef. N 9.9.

#### 1-Amino-4-oxy-2.3-benzanthrachinon.

Zur Herstellung dieser Verbindung wurde das 1-Chlor-4-oxy-2.3-nthrachinon zuerst mit *p*-Toluol-sulfamid kondensiert und das entstandene Zwischenprodukt zur Amino-oxy-Verbindung verseift. 5.7 g Chlor-oxy-benzanthrachinon, 5 g *p*-Toluol-sulfamid, 5 g Kaliumacetat und 0.2 g Kupferacetat wurden in 40 ccm Nitro-benzol 4 Stdn. im Ölbade auf  $200-210^{\circ}$  erhitzt, das Nitro-benzol mit Dampf abgeblasen und der chlor-freie Rückstand aus Xylol und Nitro-benzol umkrystallisiert. Orangefarbige Krystalle vom Schmp.  $281^{\circ}$ . Ausbeute 76% d. Th.

0.1844 g Sbst.: 4.95 ccm N ( $19^{\circ}$ , 738 mm).

$C_{25}H_{17}O_5NS$ . Ber. N 3.2. Gef. N 3.0.

Vorstehendes Toluolsulfamid-Derivat wird von konz. Schwefelsäure carminrot gelöst und geht bei kurzem Erwärmen dieser Lösung auf dem Wasserbade in das 1-Amino-4-oxy-2.3-benzanthrachinon über. Das mit Wasser gefällte Rohprodukt entspricht einer Ausbeute von 92% d. Th. Mäßig löslich in heißem Toluol und Xylol mit roter Farbe. Glänzende, braunrote Nadeln, die bei  $295^{\circ}$  schmelzen. Die konzentriert-schwefelsaure Lösung ist carminrot.

0.0269 g Sbst.: 1.14 ccm N ( $20^{\circ}$ , 734 mm).

$C_{18}H_{11}O_3N$ . Ber. N 4.8. Gef. N 4.6.

#### 2.3-Naphthalin-dicarbonensäure-anhydrid und Hydrochinon.

In eine Schmelze von 65 g Aluminiumchlorid und 13 g Kochsalz wurde unter Rühren bei  $200-210^{\circ}$  ein Gemisch von 13 g Anhydrid und 8.9 g Hydrochinon eingetragen. Man hält die rotviolette Schmelze während 3 Stdn. bei dieser Temperatur, zerkleinert nach dem Erkalten und kocht mit Salzsäure und Wasser auf; dann wird von den roten Flocken abfiltriert und aus Xylol krystallisiert. Ausbeute 65% d. Th. Das 1.4-Dioxy-2.3-benzanthrachinon bildet daraus rote, stark verfilzte Nadelchen vom Schmp.  $304^{\circ}$ . Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau<sup>9)</sup>, in Lauge rotviolett.

0.0216 g Sbst.: 0.0588 g  $CO_2$ , 0.0068 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{10}O_4$ . Ber. C 74.5, H 3.5. Gef. C 74.3, H 3.6.

Dimethyläther des *lm*. Naphth-chinizarins: 2 g 1.4-Dioxy-2.3-benzanthrachinon und 4 g *p*-Toluol-sulfonsäure-methylester wurden unter Zusatz von 2 g Kaliumcarbonat in 60 g Trichlor-benzol 8 Stdn. auf  $170-180^{\circ}$  erhitzt. Das Trichlor-benzol wurde mit Wasserdampf abgeblasen und der Äther aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Orangefarbige Nadeln, die oberhalb  $310^{\circ}$  schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

0.1252 g Sbst.: 0.1821 g AgJ.

$C_{30}H_{14}O_4$ . Ber.  $OCH_3$  19.5. Gef.  $OCH_3$  19.2.

<sup>9)</sup> Die Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure ist in diesem und den folgenden Fällen bei geringer Konzentration zu verstehen.

1.4-Dioxy-2.3-benzoxanthron: 1 g *lin.* Naphth-chinizarin wurde in Eisessig-Lösung mit 1 g Zinn und 3 ccm konz. Salzsäure in das Hydroderivat übergeführt. Löslich in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Orange gelbe Nadeln, die bei 229° schmelzen. Mit wäßrigem Alkali entsteht eine gelbrote Lösung, die beim Schütteln mit Luft in der Wärme rotviolett wird.

2.3-Naphthalin-dicarbonensäure-anhydrid und  
2-Chlor-hydrochinon.

5 g Anhydrid und 3.5 g Chlor-hydrochinon wurden bei 180° in eine Schmelze von 35 g Aluminiumchlorid und 7 g Natriumchlorid eingetragen und nachher ca. 1 Stde. bei 200–210° gehalten. Nach dem Zersetzen mit Salzsäure wurde der dunkelrotbraune Rückstand zuerst mit Sodalösung ausgekocht und dann im Soxhlet-Apparat mit Benzol extrahiert. Das Benzol wurde abgedampft und das erhaltene rote Chinon (Ausbeute 61% d. Th.) im Vakuum sublimiert. Es wurde aus Xylol umkrystallisiert und bildete dann rote Nadeln vom Schmp. 295–296°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blau, in Alkali rotviolett.

0.2720 g Subst.: 0.1190 g AgCl.

$C_{18}H_9O_4Cl$ . Ber. Cl 10.9. Gef. Cl 10.8.

2.3-Naphthalin-dicarbonensäure-anhydrid und  
2-Methyl-hydrochinon.

4.6 g Anhydrid wurden mit 3.2 g Methyl-hydrochinon in 35 g Aluminiumchlorid und 7 g Natriumchlorid kondensiert und wie im vorstehenden Falle aufgearbeitet. Aus Xylol krystallisiert das 2-Methyl-1.4-dioxy-2.3-benzanthrachinon in roten Nadeln vom Schmp. 274–275°. Konz. Schwefelsäure wird blau gefärbt; in Alkalien sehr wenig löslich mit rotvioletter Farbe.

0.1650 g Subst.: 0.4545 g  $CO_2$ , 0.0575 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{12}O_4$ . Ber. C 75.0, H 3.9. Gef. C 75.1, H 3.8.

2.3-Naphthalin-dicarbonensäure-anhydrid und  
2-Oxy-hydrochinon.

6 g Anhydrid und 4.3 g Oxy-hydrochinon wurden in der Schmelze von 40 g Aluminiumchlorid und 8 g Kochsalz in gleicher Weise kondensiert und aufgearbeitet, wie beim *lin.* Naphth-chinizarin beschrieben. Aus Nitro-benzol krystallisiert das 1.2.4-Trioxo-2.3-benzanthrachinon in roten Nadeln, die bei 310° noch nicht schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe; in Alkali wenig löslich mit roter Farbe.

0.1645 g Subst.: 0.4250 g  $CO_2$ , 0.0499 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{10}O_5$ . Ber. C 70.6, H 3.3. Gef. C 70.4, H 3.4.

2.3-Naphthalin-dicarbonensäure-anhydrid und  
1.4-Dioxy-naphthalin.

6.8 g Anhydrid und 6 g 1.4-Dioxy-naphthalin wurden in 35 g Aluminiumchlorid und 7 g Natriumchlorid kondensiert und aufgearbeitet, wie vorstehend angegeben. Durch Sublimation im Vakuum bei 350° und Umkrystallisieren aus Nitro-benzol bildete das 9.10-Dioxy-2.3,6.7-dibenzanthrachinon (VI) rote Nadeln, die oberhalb 310° schmelzen. Von konz. Schwefelsäure wird

die Verbindung mit blauer Farbe gelöst und zeigt prächtig purpurrote Fluoreszenz.

0.0321 g Subst.: 0.0912 g CO<sub>2</sub>, 0.0099 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 77.7, H 3.6. Gef. C 77.5, H 3.5.

### 2.3-Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid und *p*-Kresol.

7.5 g Anhydrid wurden mit 5.3 g *p*-Kresol in einer Schmelze von 40 g Aluminiumchlorid und 8 g Kochsalz kondensiert und aufgearbeitet, wie bei der Kondensation von Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit Chlorhydrochinon angegeben. Durch Sublimation im Vakuum bei 250° orangefarbige Nadeln, die, aus Anisol umkrystallisiert, bei 270° schmelzen.

0.0269 g Subst.: 0.0780 g CO<sub>2</sub>, 0.0098 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 79.2, H 4.2. Gef. C 79.2, H 4.1.

### Phthalsäure-anhydrid und $\alpha$ -Naphthol.

Ein Gemisch von 25 g Phthalsäure-anhydrid und 25 g  $\alpha$ -Naphthol wurde in eine Schmelze von 200 g Aluminiumchlorid und 40 g Kochsalz bei 190° eingetragen und weiterhin  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 220° gerührt. Dann wurde mit salzsäurehaltigem Wasser kochend zersetzt und der Rückstand wiederholt mit Sodalösung im Dampfstrom ausgekocht. Der verbleibende Rückstand ist nach dem Trocknen schmutzgrün gefärbt. Er wurde im Soxhlet-Apparat mit Benzol erschöpfend extrahiert und die benzolische Lösung zur Trockne eingedampft. Aus Xylol umkrystallisiert: lange, rotgelbe Nadeln vom Schmp. 306° (Literatur-Angabe: 303°). Ausbeute 8% d. Th. Die Substanz ist in allen ihren Eigenschaften identisch mit dem  $\alpha$ -Monooxy-naphthachinon. Der Misch-Schmp. ist unverändert. Aus dem Soda-Auszug fiel beim Ansäuern ein Niederschlag aus, der sich nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol als die dem Oxy-benzanthrachinon zugehörige [Oxy-naphthoyl]-benzoesäure erwies. Schmp. 186°.

### 2.3-Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid und $\alpha$ -Naphthol.

6.6 g Anhydrid wurden mit 5 g  $\alpha$ -Naphthol in der Schmelze von 30 g Aluminiumchlorid und 6 g Natriumchlorid in derselben Weise kondensiert und aufgearbeitet, wie es bei der vorstehenden Kondensation angeführt wurde. Zur Reinigung wurde der Rückstand des benzolischen Auszuges im Vakuum bei 300° sublimiert. Das 9-Oxy-2.3, 6.7-dibenzanthrachinon sublimiert dabei in orangeroten Nadeln, die bei 310° noch nicht schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe und zeigt intensiv purpurrote Fluoreszenz. Auch diese charakteristische Fluoreszenz-Erscheinung spricht für eine *lin.* Anellierung der Verbindung (vergl. 2.3, 6.7-Dibenzanthrachinon und 1.4-Dioxy-2.3, 6.7-dibenzanthrachinon).

0.0320 g Subst.: 0.0957 g CO<sub>2</sub>, 0.0109 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 81.5, H 3.7. Gef. C 81.6, H 3.8.

### 2.3-Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid und Naphthalin.

33 g Anhydrid wurden mit 32.5 g Naphthalin zusammenschmolzen, gepulvert und mit 58 g Aluminiumchlorid in 75 ccm Schwefelkohlenstoff 48 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rühren zum Sieden erhitzt. Dann wurde

der Schwefelkohlenstoff abgossen, der Rückstand mit verd. Salzsäure zersetzt und sodann mit verd. Sodalösung erschöpfend im Dampfstrom ausgekocht. Aus dem soda-alkalischen Filtrat wurde das Reaktionsprodukt mit Salzsäure ausgefällt. Ausbeute ca. 28 g. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit kaltem Benzol gut verrieben, nach längerem Stehen filtriert und der Rückstand aus Toluol und Xylol bis zu einem Schmp. von  $230^{\circ}$  umkrystallisiert. Es glückte bisher nicht, die Säuren zu trennen. Aus Toluol kleine Prismen, die sich in konz. Schwefelsäure zuerst grün, dann blau lösen.

Ringschluß des Gemisches der Säuren zum *ang.* und *lin.* Dibenzanthrachinon: 15 g Säure-Gemisch vom Schmp.  $220^{\circ}$  (1-mal aus Toluol umkrystallisiert) wurden in 140 g konz. Schwefelsäure gelöst und 5 Stdn. auf  $80-85^{\circ}$  erhitzt. Es wurde in Wasser gegossen, zum Zwecke besseren Filtrierens zum Sieden erhitzt, abfiltriert und der Rückstand mit verd. Sodalösung aufgeköcht. Dann wurde abgesaugt und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Ausbeute 3 g.

Trennung der beiden Dibenzanthrachinone: Das Rohprodukt wurde in einem Überschuß von Benzol gelöst. Aus dem Filtrat schied sich, nachdem etwas Benzol freiwillig abgedunstet war, zuerst das *lin.* Dibenzanthrachinon aus. Das Filtrat von diesem wurde vollkommen eingedampft und der Rückstand noch einmal der gleichen Operation unterworfen. Man gewinnt noch etwas von der *lin.* Verbindung. Aus Xylol bildet das 2,3,6,7-Dibenzanthrachinon gelbe, breite Nadeln, die bei  $371-372^{\circ}$  schmelzen (Literatur-Angabe:  $388-389^{\circ}$ , korr.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau mit schön purpurroter Fluorescenz.

0.0298 g Subst.: 0.0940 g  $\text{CO}_2$ , 0.0107 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Ber. C 85.7, H 3.9. Gef. C 86.0, H 4.0.

Das Filtrat von der *lin.* Verbindung wird abermals zur Trockne eingedampft; der Rückstand ist 1,2,6,7-Dibenzanthrachinon. Es entstand bei weitem in der Hauptmenge. Aus Xylol und Eisessig, in denen es gut löslich ist, krystallisiert es in intensiv gelben Nadeln vom Schmp.  $220^{\circ}$ . Konz. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe.

0.0305 g Subst.: 0.0956 g  $\text{CO}_2$ , 0.0105 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Ber. C 85.7, H 3.9. Gef. C 85.5, H 3.8.

2,3-Benzanthrachinon-2,x-disulfonsäure: 9 g 2-[*p*-Chlorbenzoyl]-3-naphthoesäure, 1.2 g wasserfreie Soda und 12 g Natriumsulfit wurden mit 30 ccm Wasser und 0.1 g Kupfersulfat im Autoklaven während 12 Stdn. auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde angesäuert und von unveränderter [Chlorbenzoyl]-naphthoesäure abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich nach dem Einengen und Zusatz von Salzsäure und Kochsalz-Lösung das Natriumsalz der 2-Benzoyl-3-naphthoesulfonsäure in farblosen Blättchen aus.

4 g dieser Verbindung wurden in 30 g 5-proz. Oleum gelöst und 15 Min. auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Dann wurde in Wasser ausgegossen und die Schwefelsäure mit Barium ausgefällt. Es wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Kochsalz-Lösung versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich gelbe, mikroskopische Krystalle aus, die mit alkalischer Hyposulfit-Lösung eine grüne Küpe geben. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Salzlösung.

Zur Analyse wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisiert und dann bei 150° getrocknet.

0.2148 g Subst.: 0.2143 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>. Ber. S 13.9. Gef. S 13.7.

Wir möchten an dieser Stelle der I.-G. Farbenindustrie, Frankfurt a. M., unseren besten Dank sagen für die liebenswürdige Überlassung der 2.3-Amino-naphthoesäure, die uns als Ausgangsmaterial diente.

## 261. Max Gehrke und Franz Obst: Die Identität der Saccharale epimerer Zucker<sup>1)</sup>.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Schering-Kahlbaum A.-G.]  
(Eingegangen am 6. Mai 1931.)

Als „Epimere“ pflegt man in der Zucker-Chemie solche Körper zu bezeichnen, die sich hinsichtlich ihrer Konfiguration nur durch eine Verschiedenheit am Kohlenstoffatom 2 unterscheiden. Wird bei epimeren Zuckern zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 eine Doppelbindung eingeführt, so geht der konfigurative Unterschied zwischen beiden Stoffen verloren. Daraus folgt, daß das *d*-Glucal mit dem *d*-Mannal und das *d*-Xylal mit dem *d*-Lyxal, ebenso auch ihre funktionellen Derivate identisch sein müssen. Diese naheliegende Folgerung, die bisher noch nicht experimentell bewiesen war, konnte nunmehr sichergestellt werden.

Die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 erreicht man nach E. Fischer und Zach<sup>2)</sup> durch Reduktion der Aceto-bromzucker mit Zinkstaub in 50-proz. Essigsäure. Aus den so erhaltenen Acetylverbindungen lassen sich die freien Saccharale durch Verseifung darstellen, die durch Hydrierung in die Hydro-saccharale übergeführt werden können. Die Identität des Triacetyl-glucals mit dem Triacetyl-mannal läßt aber noch weitere Schlüsse zu. Da derselbe Körper aus 2 verschiedenen Acetobromderivaten entsteht, so kann man bei der Aceto-bromglucose wie bei der Aceto-brommannose die gleiche Lage des Sauerstoffringes annehmen. Für das Glucal hat M. Bergmann<sup>3)</sup> einen 1.5-Sauerstoffring bewiesen, so daß man also beim Triacetylglucal den gleichen 1.5-Ring erwarten muß. Auch bei der Aceto-bromglucose und -mannose ist eine Pyran-Struktur als wahrscheinlich anzunehmen. Die Gleichheit der Ringstruktur dürfte dann auch bei der Aceto-bromxylose und -lyxose zu finden sein, die bei der Reduktion die gleichen ungesättigten Acetylkörper liefern, wobei allerdings die Frage nach der Lage des Ringes noch offen bleiben muß.

Die Darstellung der Saccharale wurde im allgemeinen nach der von E. Fischer und Zach angegebenen Methode ausgeführt. Die Reduktion der Aceto-bromxylose<sup>4)</sup> führte zum Triacetyl-xylal. Der resultierende Sirup erstarrt nach Hochvakuum-Destillation zu Krystallen. Mit Baryt in Methanol verseift, liefert es das *d*(-)-Xylal, das nach Hoch-

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation von F. Obst, Berlin 1931.

<sup>2)</sup> E. Fischer und Zach, B. 47, 196 [1914].

<sup>3)</sup> M. Bergmann und Freudenberg, B. 62, 2783 [1929].

<sup>4)</sup> Hudson und Johnsen, Journ. Amer. chem. Soc. 37, 2748.