

stand-Säuren im richtigen Verhältnis zu und zieht mit  $\text{SO}_2$  aus, so gewinnt man sie aus dem  $\text{SO}_2$ -Extrakt und -Rückstand recht genau in den erwarteten Mengen wieder.

Wir möchten zum Schluß bemerken, daß es sich beim Stoffpaar Naphthensäure- $\text{SO}_2$  stets um ein System mit einer Mischungs-Lücke handelt: fährt man mit dem Naphthensäure-Zusatz zu einem inhomogenen Säure- $\text{SO}_2$ -Gemisch fort, so wird — und zwar meist bei Säure-Mengen von mehr als 50% — wieder Homogenität erzielt, die bis 100% Säure bestehen bleibt.

### 343. Roland Scholl und Karl Ziegs: Präparative Aufzeichnungen in der Anthracen-Reihe.

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

(Eingegangen am 25. September 1934.)

Die im folgenden beschriebenen Verbindungen sind von uns in den Jahren 1924 und 1925<sup>1)</sup> dargestellt worden und sollten der Verfolgung eines hier nicht zu erörternden, weil nicht gelösten Problems dienen. Ausgangs-Substanzen waren das in Anlehnung an das Verfahren von Seer<sup>2)</sup> zur Bereitung von 2.6-Dimethyl-anthracen aus 2.4.3'-Trimethyl-benzophenon hergestellte 2.7-Dimethyl-anthracen (aus 2.4.4'-Trimethyl-benzophenon) und das aus diesem leicht gewinnbare 2.7-Dimethyl-anthrachinon<sup>3)</sup>. 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthracen bzw. -anthrachinon sind später auf demselben Wege von der I.-G. Farbenindustrie A.-G.<sup>4)</sup> und von Morgan und Coulson<sup>5)</sup>, auf anderem Wege von Fritz Mayer<sup>6)</sup> und anderen dargestellt worden. Wir fanden den Schmp. des 2.7-Dimethyl-anthracens bei 240°, des 2.7-Dimethyl-anthrachinons bei 168°, in Übereinstimmung mit den Angaben der I.-G. Farbenindustrie A.-G. (240° bzw. 169°), von Diels und Alder<sup>7)</sup> (für Chinon 169°) und von Morgan und Coulson (241° bzw. 170°).

#### Beschreibung der Versuche.

##### 1.8-Dichlor-2.7-dimethyl-anthrachinon.

Wir haben diese Verbindung zuerst in Anlehnung an die Vorschrift von Ullmann und Bincer<sup>8)</sup> für 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon aus 5 g 2.7-Dimethyl-anthrachinon

1) s. Karl Ziegs, Dissertat. Dresden 1925.

2) Monatsh. Chem. **32**, 57 [1911]; vergl. Elbs, B. **17**, 2848 [1884]; Journ. prakt. Chem. [2] **33**, 185 [1886], **35**, 471 [1887].

3) Dieses Chinon hatten wir schon 1923 (s. Karl Ziegs, Diplom-Arbeit, Dresden 1924) als Hauptprodukt erhalten, als wir  $\text{AlCl}_3$  auf 3.4'- oder 4.4'-Dimethyl-diphenylmethan einwirken ließen, um den inneren Verlauf der Bildung von Anthracen aus Diphenylmethan und  $\text{AlCl}_3$  (s. Scholl, Neumann, B. **55**, 335 [1922]) aufzuklären, und das nach der Gleichung  $2\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 = 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3 + \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}]_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_3$  neben Toluol durch Methyl-Wanderung oder verwickelte Stufen-Reaktionen (Ziegs, Dissertat. Dresden 1925, S. 12ff.) entstandene Gemisch von 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthracen mit  $\text{CrO}_3$  oxydierten.

4) Engl. Pat. 251 270 (C. **1928**, II 1821). Über Umlagerungen bei solchen Synthesen vergl. I. W. Cook, Journ. chem. Soc. London **1931**, 487, **1932**, 1472.

5) Journ. chem. Soc. London **1929**, 2203.

6) B. **63**, 1455 [1930]. 7) B. **62**, 2348 [1929]. 8) B. **49**, 737 [1916].

in 18 ccm Nitro-benzol mit 10 ccm Sulfurylchlorid<sup>9)</sup> und 0.5 g Jod durch 9-stdg. Erhitzen auf lebhaft siedendem Wasserbade und Eingießen der Lösung in Alkohol mit 77% Rohausbeute bereitet, aber erst nach oftmals wiederholtem, sehr langsamem Auskrystallisieren aus Alkohol rein erhalten können.

Leicht rein erhielten wir sie aus 1.8-Diamino-2.7-dimethyl-anthrachinon<sup>10)</sup> in Anlehnung an das Verfahren des Dtsch. Reichs-Pat. 131538 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.<sup>11)</sup> zur Darstellung von Halogenanthrachinonen. Wir diazotierten 3 g 1.8-Diamino-2.7-dimethyl-anthrachinon, mit 35 ccm 23-proz. Salzsäure fein zerrieben, durch langsames Zutropfenlassen von 1.5 g Natriumnitrit in 10 g Wasser unter lebhaftem Rühren bei 15–20<sup>0</sup> (bei erhöhter Temperatur entsteht Indazol), ließen die Diazoniumchlorid-Lösung langsam unter die Oberfläche einer eisgekühlten, turbinierten Lösung von 1.5 g Kupferchlorür in 50 ccm 23-proz. Salzsäure einfließen, erwärmten nach beendeter Stickstoff-Entwicklung noch kurz auf dem siedenden Wasserbade und krystallisierten den abgetrennten und mit verd. Natronlauge von phenolischen Bestandteilen befreiten Niederschlag aus Alkohol. Ausbeute 61% d. Th. Die Bedingungen sind genau einzuhalten. Das 1.8-Dichlor-2.7-dimethyl-anthrachinon bildet, durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol gereinigt, gelbe Nadeln und schmilzt bei 196–197<sup>0</sup>.

0.1083 g Sbst.: 0.0988 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 23.2. Gef. Cl 22.6.

Die Verbindung löst sich schwer in Alkohol, leicht in Eisessig, sehr leicht in Nitro-benzol. Beim Kochen mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Natronlauge wird sie, wenn krystallisiert, schwarzgrün (Chinhydrone?), wenn amorph, in gelbroter Lösung genommen.

1.8-Dichlor-2.7- $\omega$ -dichloromethyl-anthrachinon: Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2.7-Dimethyl-anthrachinon in 18 Tln. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach Zugabe von 0.1 Tl. Jod auf dem siedenden Wasserbade unter den von Scholl und Hille<sup>12)</sup> für die Darstellung von 1.5-Dichlor-2.6-dimethyl-anthrachinon angegebenen Bedingungen und Umkrystallisieren der mit Wasser gefällten Verbindung aus Eisessig. Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 285<sup>0</sup>.

0.1140 g Sbst.: 0.1712 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. Cl 37.9. Gef. Cl 37.2.

Verhalten gegen Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + Natronlauge wie beim 1.8-Dichlor-2.7-dimethyl-anthrachinon.

<sup>9)</sup> Bei Chlorierungen mit Sulfurylchlorid (Sdp. 69<sup>0</sup>) in Nitro-benzol darf man die Konzentration des Sulfurylchlorids nicht zu hoch nehmen, da sonst die Flüssigkeit schon unterhalb der Reaktions-Temperatur ins Sieden geraten kann. Die Konzentration ist vielmehr so gering zu wählen, daß die Flüssigkeit erst oberhalb der für einen günstigen Verlauf der Reaktion erforderlichen Temperatur zu sieden beginnt.

<sup>10)</sup> Fritz Mayer u. Günther, B. **63**, 1461 [1930]. Wir hatten dieses Diamin schon vor 10 Jahren dargestellt (Anmerk. 1) und den Schmp. bei 219<sup>0</sup> gefunden. F. Mayer hat den a. a. O. angegebenen Schmp. von 271<sup>0</sup> zu 221<sup>0</sup> berichtigt (B. **64**, 1911 [1931]).

<sup>11)</sup> Wir diazotierten in Salzsäure, weil das Diazoniumsulfat in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — wie ja auch Anthrachinon-1.8-bis-diazoniumsulfat nach Scholl u. Kačer (B. **37**, 4185 [1904]) — so leicht löslich ist, daß es auch durch Glaubersalz nicht ausgeschieden werden kann.

<sup>12)</sup> B. **65**, 1406 [1932], vergl. Scottish Dyes Ltd., Schweiz. Pat. 106216 [1923] (C. **1926**, I 499).

1.8-Dichlor-2.7-di- $\omega$ -dibromomethyl-anthrachinon: Wir bereiten diese Verbindung in Anlehnung an die von Ullmann und Bincer<sup>13)</sup> für 1-Chlor-2- $\omega$ -bromomethyl-anthrachinon gegebene Vorschrift aus 4.4 g 1.8-Dichlor-2.7-dimethyl-anthrachinon in 25 ccm Nitro-benzol durch Eintropfen von 13.4 g Brom (6 Mol) in 3 ccm Nitro-benzol bei 170° in 5 Stdn. Das durch Alkohol in glänzenden, blaßbraunen, kleinen Krystallblättern in einer Menge von 5 g gefällte Reaktionsprodukt krystallisiert aus Benzol-Alkohol in silberglänzenden, bräunlichen Blättern und schmilzt bei 275°.

0.1011 g Stbst.: 0.1668 g AgCl + AgBr, entspr. 3.9 statt 4 At. Brom. Die Verbindung verhält sich gegen Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + Natronlauge wie die entsprechende Chlorverbindung. Durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 130—135° wird sie unter Abspaltung von HBr bzw. Br in 1.8-Dichlor-2.7-dialdehydo-anthrachinon verwandelt.

1.8-Dicyan-2.7-dimethyl-anthrachinon<sup>14)</sup> (Edmund Stix): Wir diazotierten 5 g 2.7-Dimethyl-1.8-diamino-anthrachinon in 32 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 3 g (ber. 2.5 g) Natriumnitrit in 25 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bis ein Tropfen mit Wasser kein rotes Amin mehr ausschied, und gossen die Lösung auf 150 g Eis. Eine Ausscheidung des Bis-diazoniumsulfats erfolgt nicht, auch nicht bei Zusatz von Glaubersalz. Die Lösung wurde mit Pottasche bis zur nur mehr schwach sauren Reaktion versetzt, filtriert, in heiße Kaliumkupfer-cyanür-Lösung (18 g Kupfervitriol, 20 g Cyankalium, 115 g Wasser) eingetragen und gekocht. Das Nitril wurde mit 3-proz. Salpetersäure ausgekocht, dann wiederholt aus Xylol und Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute erheblich unter 50 % d. Th. Rötlich-gelbe Nadeln, Schnmp. 272—274°.

4.063 mg Stbst.: 0.3577 ccm N (19°, 759 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (286). Ber. N 9.78. Gef. N 10.28.

Die Versuche, das Nitril mit 80-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 170—180° oder mit starker Natronlauge zur Dicarbonsäure zu verseifen, zeitigten sehr schlechte Ergebnisse und wurden daher nicht weiter verfolgt.

Anthrachinon-2.7-dicarbonsäure-chlorid: Scheidet sich beim Erkalten der durch 1-stdg. Kochen von 1.2 g Anthrachinon-2.7-dicarbonsäure<sup>15)</sup> mit 14 ccm Benzol und 1.9 g PCl<sub>5</sub> (SOCl<sub>2</sub> löst zu schwer) erhaltenen Lösung in blaßgelben Nadeln (1 g) aus.

2.7-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon: Man erwärmt eine Lösung von 1 g Säure-chlorid in 25 ccm *m*-Xylol mit 1.6 g allmählich bei 15—20° zugesetztem gepulvertem Aluminiumchlorid 4 Stdn. auf 60—65° und erhält das sachgemäß aufgearbeitete Reaktionsprodukt durch Umkrystallisieren aus Eisessig in fast farblosen, glänzenden Nadeln. Die Verbindung schmilzt bei 163—164° und gibt mit alkalischem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> eine blaue Küpe.

0.1061 g Stbst.: 0.3155 g CO<sub>2</sub>, 0.0488 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 81.33, H 5.12. Gef. C 81.12, H 5.15.

#### 1.8-Dichlor-anthrachinon-2.7-dicarbonsäure.

Man gewinnt diese Säure in theoretischer Ausbeute durch 5-stdg. Erhitzen von 1.8-Dichlor-2.7-dimethyl-anthrachinon, das in rohem, überchloriertem Zustande

<sup>13)</sup> B. 49, 743/44 [1916].

<sup>14)</sup> Die Versuche wurden 1926, also lange vor Bekanntwerden der eleganten Methode des Dtsch. Reichs-Pat. 484663 der I.-G. Farbenindustrie A.-G. zur Einführung von CN in  $\alpha$ -Stellung des Anthrachinons ausgeführt.

<sup>15)</sup> Morgan, Coulson, Journ. chem. Soc. London 1929, 2211; Fritz Mayer, B. 63, 1460 [1930]. Wir hatten die Säure schon vor 10 Jahren wie F. Mayer bereitet, aber bei 210—220° und durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Wahrscheinlich krystallisiert man am besten aus konz. Salpetersäure.

verwendet werden kann, wie man es durch Chlorieren von 2.7-Dimethyl-anthrachinon erhält (s. o.), mit 8 Tln. verd.  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.1$ ) auf  $210-220^\circ$ . In dem kalten Rohre findet sich die Säure in sattgelben Krystallen abgeschieden.

Einfacher erhält man sie durch Eintragen von 3 g gefälltem Braunstein (91-proz.) in eine turbinierte Lösung von 3 g 1.8-Dichlor-2.7-dimethyl-anthrachinon in 25 ccm konz. Schwefelsäure, langsames Anwärmen und etwa 1-stdg. Einhalten einer Temperatur von  $55-60^\circ$ <sup>16)</sup> (Verschwinden des Braunsteins), erneutes Eintragen von 3.5 g Braunstein (insgesamt 12 % mehr als ber.) innerhalb 3 Stdn. bei dieser Temperatur und Eingießen der zähflüssigen Schmelze in Wasser. Der Niederschlag wird durch Bisulfit-Lauge von unverbrauchtem Braunstein befreit, der gelbe Rückstand mit verd.  $\text{NH}_3$  ausgezogen, wobei nur Spuren ungelöst bleiben, und die durch Salzsauer-machen des Filtrats gefällte Dicarbonsäure (3 g) durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder besser konz. Salpetersäure gereinigt. Ausbeute 70 % d. Th. Sie bildet glänzende, gelbe Plättchen, beginnt sich gegen  $300^\circ$  zu bräunen und schmilzt bei  $318^\circ$  zu einer dunklen Flüssigkeit.

0.1230 g Sbst.: 0.2361 g  $\text{CO}_2$ , 0.0186 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1092 g Sbst.: 0.0876 g  $\text{AgCl}$ . — 0.196 g Sbst. in verd. Alkohol verbraucht. 10.8 ccm  $n/10$ -KOH, statt ber. 10.7 ccm.

$\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_6\text{Cl}_2$ . Ber. C 52.62, H 1.64, Cl 19.4. Gef. C 52.37, H 1.69, Cl 19.8.

Die Säure löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig und heißer konz. Salpetersäure. Durch siedende Natronlauge wird sie langsam in 1.8-Dioxy-, durch siedendes Ammoniak langsam in 1.8-Diamino-anthrachinon-2.7-dicarbonsäure verwandelt.

Dimethylester: Aus 1.1 g reiner Dichlor-dicarbonsäure durch 6-stdg. Kochen in 60 ccm Methylalkohol mit 1 ccm konz. Schwefelsäure. Der durch Wasser gefällte Niederschlag wird mit warmer Sodalösung ausgezogen und der Ester durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Blaßgelbe, silberglänzende Nadeln. Schmp.  $193.5-194^\circ$ .

0.0798 g Sbst.: 0.1614 g  $\text{CO}_2$ , 0.0210 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Cl}_2$ . Ber. C 54.97, H 2.57. Gef. C 55.17, H 2.94.

1.8-Dichlor-2.7-dibenzoyl-anthrachinon: Wir verwandelten 2.7 g reine, gepulverte Dichlor-dicarbonsäure durch 2-stdg. Kochen mit 75 ccm Thionylchlorid in das Säure-chlorid (gelbe Krystallmasse). Dieses wurde trocken in 60 ccm thiophen-freiem Benzol gelöst, in die kalte Lösung in  $3/4$  Stdn. 3.6 g gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen, dann 4 Stdn. auf  $50-55^\circ$  erwärmt und sachgemäß aufgearbeitet. Das mit warmem verd. Ammoniak von Säure befreite Dibenzoylderivat krystallisiert aus Eisessig in silberglänzenden Plättchen (Ausbeute 45 % d. Th.), schmilzt bei  $236^\circ$  und gibt mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  in Natronlauge eine blaue Küpe.

0.0959 g Sbst.: 0.0570 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 14.6. Gef. Cl 14.7.

1.8-Diamino-2.7-dibenzoyl-anthrachinon: Aus 1 g 1.8-Dichlor-2.7-dibenzoyl-anthrachinon durch 5-stdg. Erhitzen mit 10 ccm Alkohol und 5 ccm wäßrigem Ammoniak auf  $170-175^\circ$ . Krystallisiert aus Eisessig in violetten, kupferglänzenden Nadeln (Ausbeute theoretisch), schmilzt bei  $266-267^\circ$  und zeigt, wie 1-Amino-2-benzoyl-anthrachinon<sup>17)</sup>, Affinität zur

<sup>16)</sup> Bei  $100^\circ$  wird decarboxyliert zu 1.8-Dichlor-anthrachinon.

<sup>17)</sup> Schaarschmidt, B. 51, 1234 [1918].

ungebeizten Pflanzenfaser<sup>18)</sup>. Es färbt aus leuchtend blauer Hydrosulfit-Küpe Baumwolle rotviolett.

0.1309 g Sbst.: 7.1 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{28}H_{18}O_4N_2$ . Ber. N 6.3. Gef. N 6.2.

1.8-Dianilino-2.7-dibenzoyl-anthrachinon: Aus 0.5 g 1.8-Dichlor-2.7-dibenzoyl-anthrachinon durch 1-stg. Kochen mit 5 ccm frisch destilliertem Anilin, 0.25 g wasser-freiem Kaliumacetat und einem Körnchen Kupferacetat. Das durch verd. Salzsäure abgeschiedene Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in violetten, grauschimmernden Plättchen vom Schmp. 263°. Durch alkalisches  $Na_2S_2O_4$  ist es auch nach Zusatz von Alkohol oder Glycerin nicht verküppbar.

3.897 mg Sbst.: 0.1392 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{40}H_{26}O_4N_2$ . Ber. N 4.7. Gef. N 4.1.

1.8-Di-*p*-toluidino-2.7-dibenzoyl-anthrachinon: Durch 1-stdg. Kochen von 1 g Dichlor-dibenzoyl-anthrachinon in 10 ccm Nitro-benzol mit 0.5 g *p*-Toluidin, 0.5 g wasser-freiem Kaliumacetat und einer Spur Kupferacetat, Abblasen des Nitro-benzols und Auskochen des festen Rückstandes mit verd. Salzsäure. Aus Alkohol oder Eisessig dunkelblaue, kupferglänzende Plättchen. Schmp. etwa 240°.

4.160 mg Sbst.: 0.1637 ccm N (25°, 751 mm).

$C_{42}H_{30}O_4N_2$ . Ber. N 4.4. Gef. N 4.5.

1.8-Diphenoxy-2.7-dibenzoyl-anthrachinon: Durch 2-stdg. Kochen von 1 g 1.8-Dichlor-2.7-dibenzoyl-anthrachinon mit einer Lösung von 0.6 g wasser-freiem Kaliumcarbonat in 6 g Phenol unter Zusatz einer Spur Kupferpulver, Versetzen der erkalteten Reaktionsmasse mit Alkohol und Eingießen in verd. Natronlauge. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbbraune Nadeln vom Schmp. 235°.

0.1046 g Sbst.: 0.3055 g  $CO_2$ , 0.0372 g  $H_2O$ .

$C_{40}H_{24}O_4$ . Ber. C 79.98, H 4.03. Gef. C 79.68, H 3.98.

Hrn. Priv.-Doz. Dr. Max Boëtius sei auch an dieser Stelle für die Aus-führung der Mikro-analysen bestens gedankt.

### 344. Heinz Ohle: *d*-Gluco-saccharosonsäure, III. Mitteil.<sup>1)</sup>: Die Phenyl-hydrazin-Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. September 1934.)

Wie beim Studium der *o*-Phenylendiamin-Verbindungen, hat es sich auch hier als zweckmäßig erwiesen, zur Aufklärung der etwas komplizierten Verhältnisse nicht von der *d*-Gluco-saccharosonsäure (I) selbst, sondern von ihrem Dehydrierungsprodukt, der *d*-2.3-Diketo-gluconsäure (II), auszugehen. Es ist beachtlich, daß nur die Salze und die freie Säure leicht mit Phenyl-hydrazin unter Osazon-Bildung reagieren, während das Lacton weit schlechtere Ausbeuten an wasser-unlöslichen Kondensationsprodukten liefert.

Drei solche Produkte konnten bisher isoliert werden: Das Bis-phenyl-hydrazon (III) der 2.3-Diketo-gluconsäure, sein Lacton IV und 1-Phenyl-3-(*d*-erythro-glyceryl)-4-benzolazo-pyrazol (V). Ihr Mengen-Verhältnis hängt von den Reaktions-Bedingungen ab. Arbeitet man in Gegenwart von

<sup>18)</sup> vergl. Schaarschmidt, A. 405, 97 [1914].

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: B. 67, 555 [1934].