

## Hydrierung des Ungernins.

10 g Ungernin wurden in der berechneten Menge 10-proz. Salzsäure gelöst, die schwach saure Lösung mit dem Adamsschen Platinoxyd-Katalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Im Verlauf von 3 Std. wurden 670 ccm Wasserstoff aufgenommen, worauf die Hydrierung zum Stillstand kam (für 4 H ber. 630 ccm). Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde mit 25-proz. Ammoniak alkalisch gemacht, wobei die hydrierte Base in Form einer amorphen, voluminösen Masse ausfiel, die sich beim Reiben in ein amorphes Pulver verwandelte. Aus heißem absol. Alkohol krystallisierte das Tetrahydro-ungernin in schönen, farblosen Nadeln. Schmp. 180—183°.

0.3000 g Sbst., in Chloroform zu 10 ccm gelöst ( $l = 1$ ):  $[\alpha]_D^{15} = +3.2^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{15} = +106.6^{\circ}$ .

Leicht löslich in Aceton, schwerer in kaltem Alkohol und heißem Petroläther. Im allgemeinen ist die Löslichkeit der hydrierten Base viel größer als die des Ausgangs-Alkaloids.

0.1098, 0.1064 g Sbst.: 0.2622, 0.2540 g CO<sub>2</sub>, 0.0676, 0.0650 g H<sub>2</sub>O. — 6.747, 5.701 mg Sbst.: 0.249 ccm N (16.5°, 740 mm), 0.223 ccm N (20.5°, 739 mm).

C<sub>39</sub>H<sub>48</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 65.00, H 6.66, N 3.88.

Gef. „ 65.13, 65.11, „ 6.89, 6.81, „ 4.35, 4.35.

Dijodhydrat: Das Tetrahydro-ungernin wurde in absol. Alkohol gelöst und tropfenweise mit konz. Jodwasserstoffsäure versetzt, wobei das Dijodhydrat sofort in Form eines gelben Pulvers ausfiel, das beim Auswaschen mit wenig Alkohol farblos wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 223—224° (unt. Zers.).

0.1186, 0.1238 g Sbst.: 2.45, 2.55 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>39</sub>H<sub>48</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub>, 2 HJ. Ber. J 26.02. Gef. J 26.11, 26.04.

Pikrat: In alkohol. Lösung dargestellt, bildet dieses Salz gelbe, in Alkohol schwer lösliche Kryställchen. Schmp. 190—193° (unt. Zers.).

Jodmethylat: 0.3 g Tetrahydro-ungernin wurden in Chloroform gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl versetzt. Beim Stehenlassen fiel das Jodmethylat allmählich aus. Schmp. 170—172°.

## 95. Roland Scholl und Hans-Dietrich Wallenstein: Über die Dianthrachinonyl-(1.1')-glyoxale und das Anthraflavon der $\alpha$ -Reihe.

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

(Eingegangen am 22. Januar 1936.)

### 1. Die Dianthrachinonyl-(1.1')-glyoxale.

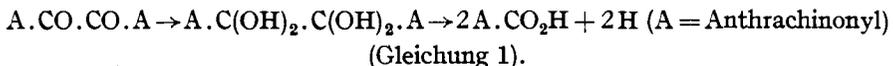
Mit merkwürdigen Eigenschaften ausgestattete Verbindungen der Anthrachinon-Chemie sind die in der I.-G. Farbenind. A.-G. aufgefundenen, aus den „2,3,2'-Diphthaloyl-benzoinen“<sup>1)</sup> und durch oxydativen Abbau des *Bz*-1.*Bz*-1'-Bi-benzanthronyls<sup>2)</sup> bereiteten Dianthrachinonyl-(1.1')-glyoxale (I). Unsere Beschäftigung mit diesen Körpern geht auf die vor dem Auslegen der angeführten Patente im hiesigen Institute gemachte Beob-

<sup>1)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 482840 [1925] (Berthold Stein); C. 1930 I, 3240.

<sup>2)</sup> Franz. Pat. 635040 [1927]; C. 1929 II, 1072; vergl. Amer. Pat. 1725927 [1927] (Kränzlein, Vollmann u. Wilke); C. 1930 II, 138.

achtung zurück, wonach bei der Bereitung des 4-Chlor-anthrachinon-1-aldehyds aus 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon, Braunstein und Schwefelsäure nach einem älteren Patente der Agfa<sup>3)</sup> ein blaues Rohprodukt erhalten wird, während der daraus abgesonderte reine Aldehyd nahezu farblos ist.

Die in den Patentschriften angenommene Zusammensetzung der Glyoxale ist durch unsere Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen in geschmolzenem Phenanthren bestätigt worden. Für die Konstitution I ist, abgesehen von ihrer Entstehung beim oxydativen Abbau von Bi-benzanthronyl, die schon in der ersten Patentschrift erwähnte Bildung von Bis-diazinen beweisend, was von uns durch Darstellung des Bis-diazins  $C_{30}H_{14}O_4N_4$  (goldgelbe Nadeln, Schmp. über 500°) bestätigt worden ist. Das Glyoxal wird, wie in der Patentschrift weiter angegeben, durch siedende Alkalilauge in Anthrachinon-1-carbonsäure gespalten. Wir erhielten mit siedendem alkoholischen Natriumäthylat diese Säure zu über 90% d. Th. Man darf annehmen, daß die Oxalylgruppe dabei gleich der des gewöhnlichen Benzils<sup>4)</sup> Alkali bzw. Alkoholat anlagert und dann unter Bildung zweier Carboxyle zerfällt<sup>5)</sup>, indem ihr 2 H durch Anthrachinon-carboxyle entzogen werden:



Ein gleiches Verhalten zeigt das von de Diesbach und Gil Quinzá aufgefundenene Dianthrachinonyl-(2.2')-glyoxal<sup>6)</sup>. Eine ähnliche Spaltung wie durch Alkalien erleidet das Glyoxal ( $R = Cl$ ) nach unserer Beobachtung durch Dimethyl-Sulfat bei 40°. Es entsteht dabei in guter Ausbeute Chlor-anthrachinon-carbonsäure-ester. Als Folge-Reaktion einer solchen Aufspaltung können wir verzeichnen, daß das Glyoxal ( $R = H$ ) mit salzsaurem Hydroxylamin in siedendem Pyridin, neben wenig eigenem Oxim, Oxazon-anthron, das Oximierungs-Produkt der Anthrachinon-1-carbonsäure<sup>7)</sup>, bildet. Gewissermaßen eine Umkehrung der Spaltung in Anthrachinon-carbonsäure ist die von uns bewerkstelligte Synthese des Glyoxals aus Anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid und Natrium in Xylol bei 120°.

## 2. Die Hydro-Verbindungen und ihre Äther.

Die merkwürdigste Eigenschaft der Glyoxale ist ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure. Sie lösen sich darin gelb ( $R = H$ ) bzw. grün ( $R = Cl$ ), die Lösungen werden aber rasch über orangerot blaurot, bei längerem Stehen am Lichte blau. Die blauroten und die blauen Lösungen zeigen

<sup>3)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 267081 [1912]; C. 1913 II, 1906.

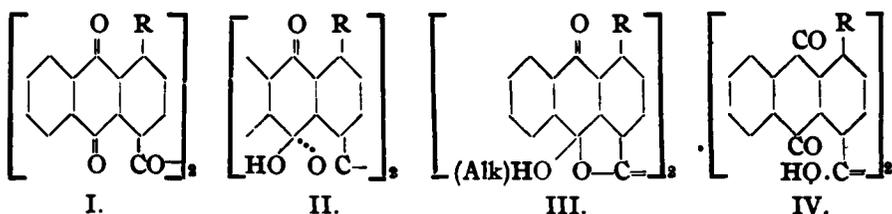
<sup>4)</sup> Scheuing, B. 56, 252 [1923]; Evans Dehn, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 252 [1930].

<sup>5)</sup> Gewöhnliches Benzil gibt mit zunehmender Konzentration der Natronlauge neben Benzilsäure zunehmende Mengen Benzoesäure. Lachmann, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 779 [1924]. Cyan-Ionen katalysieren in außerordentlichem Maße die Spaltung in Benzoesäure und Benzaldehyd. Dilthey u. Schmidt, Journ. prakt. Chem. 142, 125 [1935].

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta 17, 105 [1934].

<sup>7)</sup> Ullmann u. van der Schalk, B. 44, 128 [1911]; A. 388, 211 [1912].

charakteristische Absorptions-Spektren. Wir haben nur die blauroten Lösungen untersucht. Sie enthalten zweifellos eine Reduktions-Stufe als halochromes Sulfat und sind im wesentlichen identisch mit den blauroten Lösungen, die nach dem Verfahren der I.-G. Farbenind. A.-G. zur Darstellung von „Diphthaloyl-benzoinen“<sup>8)</sup> aus 1-Methyl-anthrachinonen, Brauneisen und Schwefelsäure bei 65—70° entstehen, aber einheitlicher als diese. Bei genügender Konzentration scheiden sie das Sulfat in violetten Krystallen mit metallischem Oberflächenglanz aus, das (für R = Cl) auf 30 C ungefähr 6 Mol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält. Das Sulfat zerfällt mit wenig Wasser zu einem blauen, mit mehr Wasser zu einem violetten Pulver, das immer noch erhebliche Mengen Schwefel enthält und beim weiteren Behandeln mit Wasser an der Luft unter Entfärbung wieder in das Glyoxal übergeht, ein Vorgang, der durch siedendes Pyridin beschleunigt wird. Das blaue Pulver und das „Benzoin“<sup>8)</sup> als solches haben wir nicht in reiner Form gewinnen können. Dagegen lassen sich, wie in der genannten Patentschrift ausgeführt ist, die entsprechenden Dialkyläther in reiner Form absondern. Wir haben diese Äther durch Erhitzen des krystallisierten, violetten Sulfates (R = Cl) mit Methyl- und Äthylalkohol bereitet. Der Diäthyläther bildet goldgelbe Krystalle und hat die Zusammensetzung C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>. Die äthyl-freie Grundform C<sub>30</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> ist somit eine Dihydroverbindung des Glyoxals. Die Annahme in der Patentschrift, daß es sich um Äther der Diphthaloyl-benzoin A.CH(OH).CO.A bzw. der Diphthaloyl-stilbendiole A.C(OH) = C(OH).A handle, kann aber nicht richtig sein, weil die Äther durch Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Natronlauge im Gegensatz zu den auch in krystalliner Form leicht verküpbaren Glyoxalen und im Gegensatz zu dem gleichfalls leicht verküpbaren *symm.* Dianthrachinonyl-(1.1')-äthylen (VI) nicht verküpbare sind, also keine unveränderten Anthrachinon-Kerne enthalten können. Die Äther werden ferner weder durch wäßrige, noch alkoholische siedende Natronlauge angegriffen. Sie können daher weder phenolische Hydroxyle noch Oxanthronkerne mit leichtbeweglichem Wasserstoff, noch den leicht spaltbaren Oxalylrest enthalten. Da ihre Lösungen fluoreszenzlos sind, können auch keine Äther der Anthrahydrochinon-Stufe vorliegen. Unter diesen Umständen kommt nur eine einzige Formel für sie in Frage. Es ist dies die Formel III, wonach Alkyläther der Lactol- oder *pseudo*-Form der Dianthrachinonyl-äthylendiole (Diphthaloyl-stilbendiole IV), also Verbindungen



von glucosidischem Typ, vorliegen. Der glucosidische Charakter kommt in der Tat zum Ausdruck in der Leichtigkeit, mit der sich diese Äther bilden und beim Lösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure wieder verseift werden.

<sup>8)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 481291 [1925] (Berthold Stein); C. 1929 II, 2609.

Die nächstliegende und einfachste Annahme ist, daß die nicht-alkylierten Grundkörper und die halochromen Sulfate, aus denen die Äther entstehen, und in die sie mit Schwefelsäure wieder übergehen, gleichfalls der Lactolring-Formel III entsprechen. Die Sulfate würden nach dieser Annahme an die halochromen, violetten, metallisch glänzenden Oniumsalsze des hellgelben 5-Benzoyl-naphtho-hydrochinons-(1.4)<sup>9)</sup> in der lactolischen Formulierung (s. a. a. O.) erinnern. Beim Eintragen des festen violetten Sulfats III (R = Cl) in Natronlauge entsteht eine braunrote, luft-empfindliche Lösung. Durch die Natronlauge wird offenbar die *pseudo*-Form III unter Öffnung des Lactolrings in die normale Form, in das En-diolat von IV verwandelt. Dieses ist gleich dem Stilbendiol-Kalium und anderen En-diolaten<sup>10)</sup> autoxydabel. Im übrigen bestehen aber erhebliche Unterschiede. Die En-diolate des Anthrachinons sind als Diphthaloyl-stilbendiolate Salze stärkerer Säuren als Stilbendiol-Kalium und daher auch in wäßriger Lauge beständig. Vor allem werden die En-diole des Anthrachinons nicht wie Stilbendiol in der Benzoin-Form stabilisiert, weil die Hydroxyl-Wasserstoffe durch die benachbarten *meso*-Carbonyl-Sauerstoffe angezogen und am Wandern in die Benzoin-Form gehindert werden. Als stabile Formen entstehen hier vielmehr die Dilactole III<sup>11)</sup>.

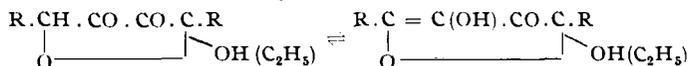
Zugunsten der Dilactol-Formel III lassen sich noch einige weitere Argumente anführen. Beim Erwärmen des violetten Sulfats III (R = H) oder, was auf dasselbe hinauskommt, des Dianthrachinonyl-glyoxals in konz. Schwefelsäure mit Kupfer-Pulver entsteht eine in rubinroten Tafeln krystallisierende, im Hochvakuum sublimierende Verbindung C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> vom Schmp. etwa 400°, carminrot löslich in konz. Schwefelsäure mit lebhaft gelber Fluorescenz. Nach der empirischen Zusammensetzung bleibt für die Konstitutionsformel keine andere Wahl als die eines furanoiden Dianhydrids des Dianthranonyl-(1.1')-äthylendiols V. Diese Verbindung, die als Derivat des Oxindigos betrachtet werden kann, wird durch konz. Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in die Ausgangs-Substanz, das Sulfat des Dilactols zurückverwandelt, entsprechend der Gleichung: C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + 3 O = C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Die milden Bedingungen, unter denen sie entsteht und bei Entfernung des Kupfers wieder in das Ausgangsmaterial übergeht, sprechen überzeugend dafür, daß die in ihr vorhandenen Furan-Kerne und die Äthylenbindung zwischen den beiden Molekül-Hälften auch in diesem enthalten sind.

Ein zweites Argument bietet das von uns beim Verschmelzen des 1-Methyl-anthrachinons mit alkoholischem Ätzkali aufgefundene, bisher

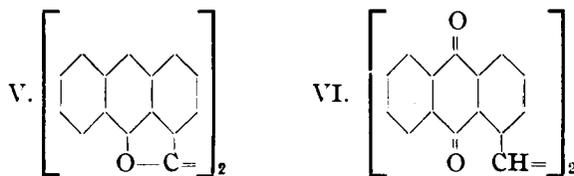
<sup>9)</sup> B. 68, 2037 [1935].

<sup>10)</sup> Staudinger u. Binkert, Helv. chim. Acta 5, 703 [1922]; Scheibler, A. 434, 265 [1923]; Scheuening u. Hensle, A. 440, 74 [1924].

<sup>11)</sup> Die Existenzfähigkeit der freien En-diole von Karrer u. Segesser (Helv. chim. Acta 18, 273 [1935]) und Karrer u. Musante (Helv. chim. Acta 18, 1140 [1935]) halten wir nicht für wahrscheinlich, sind vielmehr der Meinung, daß auch in den daselbst beschriebenen Formoinen Lactole und in den leicht entstehenden und leicht wieder verseifbaren Monoalkyl-Äthern (Abenius, B. 27, 706 [1894]) Lactol-Äther vorliegen, die sich (Lactole sowie Lactol-Äther) mit ihren Enolformen ins Gleichgewicht setzen, z. T. nur in der Enolform beständig sind:



unbekannte Anthraflavon der  $\alpha$ -Reihe, das *symm.* Dianthrachinonyl-(1.1')-äthylen oder Iso-anthraflavon (VI). Diese in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure gelb, die Lösung



wird aber, bei gewöhnlicher Temperatur nach Tagen, beim Erwärmen alsbald bläustichig-rot. Sie zeigt nun das Absorptions-Spektrum des Dilactols, und bei Zugabe von Kupfer-Pulver entsteht wie aus diesem die charakteristische carminrote, gelb fluoreszierende Lösung des Dianhydrids V. Der Übergang des Iso-anthraflavons VI unter so milden Bedingungen in das Dilactol ist ein weiteres Argument für die Annahme, daß auch in diesem die Äthylenbindung zwischen den Molekül-Hälften vorhanden ist. Die Umwandlung erfolgt nach der Gleichung:  $C_{30}H_{16}O_4 + H_2O + O = C_{30}H_{18}O_6$ .

Für die zunächst auffallende Tatsache, daß die Dianthrachinonyl-glyoxale in konz. Schwefelsäure leicht (zu den Dilactolen) hydriert werden, ließen sich zahlreiche Vorbilder anführen. Chinoide Verbindungen nicht nur der Anthrachinon-Reihe, namentlich solche mit negativen Substituenten, nehmen auch aus nicht-reduzierenden Mitteln oder durch Selbst-reduktion vielfach leicht Wasserstoff auf. Aryl-anthrachinone werden durch konz. Schwefelsäure bei 100°, durch 30-proz. Oleum schon bei gewöhnlicher Temperatur<sup>12)</sup> unter Aufnahme von 2 H über die 1-Aroyl-oxanthrone und deren furoide Lactolring-Formen in Aryl-benzoylen- $\beta$ . $\beta'$ -benzofurane (als Sulfonsäuren) verwandelt. In ähnlicher Weise gehen wahrscheinlich die Dianthrachinonyl-glyoxale durch Aufnahme je eines Wasserstoffatoms durch die beiden Molekül-Hälften und dadurch bedingte zweifache Lactolring-Bildung über die radikalischen Zwischenformen II in die Dilactole III über. Die konz. Schwefelsäure wirkt bei diesem Vorgang natürlich nicht einseitig reduzierend. Der Aufnahme von Wasserstoff muß eine Dehydrierung oder ein Oxydationsvorgang gegenüberstehen — vielleicht die Bildung von Anthrachinon-carbonsäure (wie mit siedender Natronlauge oder mit Dimethylsulfat, s. oben Gleichung 1).

Der Bildung des Dilactols aus Dianthrachinonyl-glyoxal und konz. Schwefelsäure unter Wasserstoff-Aufnahme steht gegenüber seine in dem „Diphthaloyl-benzoin“-Patente der I.-G. Farbenind. A.-G.<sup>8)</sup> beschriebene Bildung aus 1-Methyl-anthrachinon, Braunstein und 96-proz. Schwefelsäure bei 65—70°. Auch über den inneren Verlauf dieser Reaktion können wir uns eine gute Vorstellung bilden. Sie läßt sich in zwei Teilreaktionen durchführen. 1. Nach einem neueren Patente der I.-G. Farbenind. A.-G.<sup>13)</sup> wird 1-Methyl-anthrachinon durch Braunstein und 84-proz. Schwefelsäure bei 55—65° zu etwa 75% in Anthrachinon-1-aldehyd verwandelt. 2. Dieser Aldehyd geht, wie wir festgestellt haben, mit 10 Tln. 96-proz. Schwefel-

<sup>12)</sup> B. 64, 1170 [1931], 66, 518 [1933].

<sup>13)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 539100 (Otto Bayer); C. 1932 II, 3628.

säure 1 Stde. auf 60—70° erhitzt, in das Dilactol über<sup>14)</sup>. Nach dem „Benzoin“-Patent<sup>8)</sup> entsteht also zweifellos zuerst Anthrachinon-1-aldehyd. Der Braunstein hat damit seine Schuldigkeit getan, das weitere bleibt der konz. Schwefelsäure vorbehalten. Der Aldehyd geht entweder direkt durch Wanderung der Aldehyd-Wasserstoffe an die benachbarten meso-Carbonyl-Sauerstoffe und dadurch bedingte Lactolring-Bildung in das Dilactol über. Oder er bildet über die Aldehyd-hydrat-Form A. CH(OH).OR durch Anlagerung und extramolekulare Wiederabspaltung von H.OH oder H.OSO<sub>3</sub>H erst die Endiol-Form IV, die dann durch Verschiebung der Hydroxyl-Wasserstoffe in das Dilactol übergeht.

### Beschreibung der Versuche.

4.4'-Dichloro-dianthrachinonyl-(1.1')-glyoxal oder 4.4'-Dichlor-2.3.2'.3'-diphthaloyl-benzil (I, R = Cl).

Wir oxydierten 50 g 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon nach den Angaben des Dtsch. Reichs-Pat. 481291<sup>8)</sup> mit Braunstein und Schwefelsäure, machten das aus dem Filtrate durch Wasser gefällte, noch sehr unreine Dilactol III (s. unten) durch Aufschlänmen und Kochen mit Wasser schwefelsäurefrei und zogen den Rückstand wiederholt kurz mit je 60 Tln. siedendem Pyridin aus, wobei sich das Dilactol an der Luft zum Glyoxal oxydiert. Aus den Pyridin-Filtraten krystallisierten insgesamt 7—10 g Dichloro-dianthrachinonyl-glyoxal in graugrünen Blättchen. Für die Analyse wurde es durch nochmaliges Umlösen aus siedendem Pyridin gereinigt. Auch kann man zur Reinigung den Umweg über das krystallisierte Sulfat des Dilactols (s. unten) einschlagen. Das Glyoxal bildet gelbe, perlmutterglänzende, meist spindelförmige Krystalle und zersetzt sich unter Dunkelwerden und Gas-Entwicklung zwischen 280 und 300°.

4.774, 4.708 mg Sbst.: 11.725, 11.540 mg CO<sub>2</sub>, 1.040, 1.020 mg H<sub>2</sub>O. — 5.749, 6.647 mg Sbst.: 2.810, 3.277 mg AgCl. — 0.1040, 0.1270 g Sbst. in 15.9 g Phenanthren (K = 12): Δ = 0.145<sup>0</sup>, 0.174<sup>0</sup>.

C<sub>30</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 66.79, H 2.25, Cl 13.16, M 539.02.

Gef. „ 66.98, „ 2.44, „ 12.09, „ 541.

„ 66.85, „ 2.42, „ 12.19, „ 551.

Dichloro-dianthrachinonyl-glyoxal ist schwer löslich in organischen Mitteln, wird beim Erhitzen solcher Lösungen leicht verändert und am Licht rasch braun. In konz. Schwefelsäure löst es sich grün, die Farbe geht in etwa 15 Min., beim Erwärmen sofort, über Orangerot in Rotblau über (Rückbildung des Dilactols III). Bei längerem Verweilen am Licht wird die Lösung blau. Im Hand-Spektroskop zeigt die grüne Lösung keine Absorptionslinien, die blaurote Lösung eine starke Linie an der Grenze von Gelb und Rot, etwa bei 660 mμ, die blaue Lösung 2 starke Linien im Rot bei etwa 630 und 680 mμ. Durch alkalisches Hydrosulfid wird das Glyoxal leicht verküpt, läßt sich aber aus der Küpe wegen seiner Alkali-Empfindlichkeit nicht rein zurückgewinnen. Konz. Salpetersäure erzeugt in seiner Nitrobenzol-Lösung bei gelindem Erwärmen 4-Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure, durch Schmelz- und Misch-schmelzpunkt identifiziert.

<sup>14)</sup> In dem Dtsch. Reichs-Pat. 267081 der Agfa [1912], C. 1918 II, 1906, ist angegeben, daß die gelbe Lösung des 4-Chlor-anthrachinon-1-aldehyds in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen blau wird — offenbar nichts anderes als der damals nicht erkannte Übergang in das Dilactol-sulfat.

Umsetzung mit Dimethylsulfat: Mit 11 Tln. Dimethylsulfat 1 Stde. bis 40° erwärmt geht das Glyoxal allmählich in Lösung. Das z. Tl. beim Erkalten auskristallisierende (etwa 60%), z. Tl. aus der Mutterlauge durch Wasser gefällte Produkt bildete, durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt, hellgelbe Prismen und erwies sich als 4-Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure-methylester ( $C_{16}H_9O_4Cl$ . Ber. C 63.89, H 3.02. Gef. C 63.91, H 3.02). Schmp. 189.5—190° (nach Stanley und Roger Adams<sup>15)</sup> 187.5—188.5°).

Violettes Sulfat der Lactol- oder *pseudo*-Form des 4,4'-Dichloro-dianthrachinonyl-(1,1')-äthylendiols (4,4'-Dichlor-2.3.2'.3'-di-phthaloyl-stilbendiols) (III, R = Cl).

Wir haben das Sulfat aus dem Glyoxal I bereitet, weil bei der direkten Darstellung aus 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon nach dem Dtsch. Reichs-Pat. 481291<sup>8)</sup> ein weniger reines Produkt entsteht; wir nahmen 5 g Dichloro-dianthrachinonyl-glyoxal in 50 g konz. Schwefelsäure auf (anfänglich grüne Lösung des Glyoxals), wobei die Temperatur um einige Grade anstieg, und erwärmten zum völligen Lösen kurz auf dem Wasserbade (rotblaue Lösung des Dilactols). Nach dem Filtrieren durch eine Glasfritte wurde die warme Lösung vorsichtig mit 10 g Wasser versetzt, so daß kein Niederschlag entstand, und in den Eisschrank gestellt. Am nächsten Tage ist das Sulfat in schönen violetten Säulen mit metallischem Oberflächenglanz auskristallisiert. Es wurde mit kalter konz. Schwefelsäure und Dioxan ausgewaschen.

10.916 mg Sbst. (0.030 mg Rückstand): 14.179 mg  $BaSO_4$ .

$C_{30}H_{14}O_6Cl_2 \cdot 6 H_2SO_4$  (1129). Ber. S 17.01. Gef. S 17.88.

Die rotblaue Lösung des Dilactol-sulfats in konz. Schwefelsäure zeigt ein charakteristisches Absorptions-Spektrum (s. oben beim Glyoxal). Es zerfällt an feuchter Luft langsam, mit wenig Wasser rasch zu einem dunkelblauen Pulver, das noch erhebliche Mengen Schwefelsäure enthält. Die Frage nach dessen Natur ist nicht geklärt. Längeres Behandeln mit Wasser, zumal siedendem, verringert den Schwefel-Gehalt mehr und mehr, gleichzeitig tritt zunehmende Entfärbung und Rück-oxydation zum Glyoxal ein. Durch Natriumbicarbonat und Pyridin wird dieser Vorgang beschleunigt.

Trägt man die rotblaue Lösung des Dilactols (aus 1 Tl. Glyoxal) in 10 Tln. konz. Schwefelsäure in eine Lösung von 0.7 Tln. Natriumnitrit in 100 Tln. Wasser ein, so entsteht erst ein blauer Niederschlag wie mit reinem Wasser. Bei halbstündigem Erwärmen auf 60—80° wird der Niederschlag gelb und besteht nun zur Hälfte aus dem Glyoxal, zur andern Hälfte aus Chlor-anthrachinon-carbonsäure, die durch Eisessig leicht getrennt werden können. Beim Eintragen des violetten Sulfats in verdünnte Natronlauge entsteht eine rotbraune Lösung des autoxydablen En-diols IV, die an der Luft unreines Glyoxal ausscheidet.

Diäthyläther der Lactol- oder *pseudo*-Form des 4,4'-Dichloro-dianthrachinonyl-(1,1')-äthylendiols (4,4'-Dichlor-2.3.2'.3'-di-phthaloyl-stilbendiols) (III, R = Cl, Alk =  $C_2H_5$ ).

Man trägt 5 g kristallisiertes violettes Sulfat in 200 ccm siedenden Äthylalkohol ein. Die violettbraune Lösungsfarbe verschwindet bald, und es scheiden sich die goldgelben Blättchen des Diäthyläthers aus. Man

<sup>15)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2364 [1931]; C. 1931 II, 2459.

saugt nach dem Erkalten ab und wäscht mit Alkohol. Der Äther läßt sich nicht umkrystallisieren, weil er in Alkohol, Benzol und anderen niedrig siedenden Mitteln zu schwer löslich ist, durch höher siedende Mittel aber rasch verändert wird. Er schmilzt nach vorherigem Dunkeln unt. Zers. bei 240—241°.

4.848 mg Sbst.: 12.080 mg CO<sub>2</sub>, 1.665 mg H<sub>2</sub>O, 0.014 mg Asche.

C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 68.83, H 3.71. Gef. C 68.15, H 3.85.

Der Äther ist nicht lichtempfindlich. In siedendem Essigsäureanhydrid, aber auch anderen höher siedenden Mitteln, durchläuft er die Farben Gelb, Grün, Blau, Violett, Rotbraun nach Orangerot. Er wird auch in feingepulvertem Zustande durch heißes alkalisirtes Hydrosulfit nicht verküpt, auch durch wäßriges und alkoholisches Alkali nicht angegriffen. In konz. Schwefelsäure löst er sich rotblau und wird dabei zum Dilactol entalkyliert.

Dimethyläther (III, R = Cl, Alk = CH<sub>3</sub>). Durch Kochen des krystallisierten violetten Sulfates mit der 100-fachen Menge trockenem Methylalkohol wie beim Diäthyläther. Der Äther läßt sich gleichfalls nicht umkrystallisieren. Er wird oberhalb 200° langsam rotbraun und zersetzt sich völlig bei 241—243°.

4.627 mg Sbst.: 11.230 mg CO<sub>2</sub>, 1.365 mg H<sub>2</sub>O, 0.021 mg Asche.

C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 67.48, H 3.19. Gef. C 66.49, H 3.32.

### Dianthrachinonyl-(1.1')-glyoxal oder 2.3.2'.3'-Diphthaloyl-benzil (I, R = H).

1. Aus *Bz-1.Bz-1'*-Bi-benzanthronyl (beste Methode): Wir oxydierten 10 g Bi-benzanthronyl<sup>16)</sup> im wesentlichen nach dem Verfahren des Franz. Pat. 635040<sup>2)</sup> in 1 l siedendem Eisessig mit 80 g CrO<sub>3</sub> (ber. 20.4 g) in etwa 3 Stdn. Beim Erkalten krystallisierten 4.3 g Glyoxal. Auch aus Trichlorbenzol, Nitrobenzol, Pyridin, aber nur unter großen Verlusten krystallisierbar, bildet es blaßgelbe Krystalle und schmilzt bei raschem Erhitzen (Eintauchen in vorgeheiztes Bad) von 320° an unt. Zers. (unkorr., a. a. O. 330—331° nach vorherigem Dunkeln unt. Zers.), bei langsamem Erhitzen von etwa 300° an.

2. Aus 1-Methyl-anthrachinon: Wir oxydierten 40 g 1-Methyl-anthrachinon in 1000 g konz. Schwefelsäure bei 65—70° mit 40 g gefälltem Braunstein im wesentlichen nach den Angaben des Dtsch. Reichs-Pat. 481291<sup>8)</sup> und arbeiteten das mit Wasser erhaltene und getrocknete, violettgraue Rohprodukt (43 g) wie beim Dichlor-Derivat (s. o.) durch wiederholtes Ausziehen mit der 70-fachen Menge siedendem Pyridin auf. Die Ausbeute an reinem Glyoxal ist gering.

5.256 mg Sbst.: 14.597 mg CO<sub>2</sub>, 1.490 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (490.11). Ber. C 76.58, H 3.00. Gef. C 75.84, H 3.18.

3. Aus Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid und Natrium: Man trägt 10 g Säurechlorid in eine lebhaft bewegte Aufschlammung von 4 g Natrium in 100 ccm heißem, getrocknetem Xylol ein, erwärmt auf 120—130°, zerstört unverändertes Natrium mit Alkohol, entzieht dem Rohprodukt Säurechlorid bzw. Carbonsäure mit heißer 3-proz. Sodalösung und krystallisiert das Ungelöste rasch aus 250 ccm Trichlorbenzol. Das erhaltene Glyoxal (0.75 g) ist nicht rein, zeigt aber alle wesentlichen Eigenschaften der reinen Verbindung.

<sup>16)</sup> Lüttringhaus u. Neresheimer, A. 473 261 [1929].

Das reine Glyoxal (nach 1 oder 2) wird am Licht rasch braun und löst sich in konz. Schwefelsäure gelb. Diese Lösung wird alsbald, beim Erwärmen sofort, über orangerot blaurot (Bildung des Dilactol-sulfats III) und verändert diese Farbe im Dunkeln nicht weiter, am Lichte wird sie nach Stunden oder Tagen blau. Die blaurote Lösung zeigt im Hand-Spektroskop eine starke Linie im Gelb bei etwa 580  $m\mu$  und eine schwächere Linie im Grün bei etwa 540  $m\mu$ . Die belichtete blaue Lösung zeigt zwei starke Linien im Rot, eine bei etwa 620 und eine bei etwa 675  $m\mu$ , die Linien der blauroten Lösung sind schwächer geworden. Das feste kristallisierte Dilactol-sulfat III ( $R = H$ ) kann durch Eintragen des Glyoxals in 8 Tle. konz. Schwefelsäure, wie oben beim Dichlor-Derivat angegeben, erhalten werden. Es ist gegen Wasser viel empfindlicher als die chlorhaltige Verbindung und verliert an feuchter Luft schon nach Sekunden seinen schönen kupfernen Oberflächenglanz. Mit wenig Wasser gibt es ein violettes Pulver, das noch viel Schwefelsäure enthält, mit viel Wasser unreines violettstichig-graues Dilactol. Beim Eintragen des Sulfats in verd. Natronlauge geht nur wenig als En-diolat (IV) in hellbraune Lösung; das nichtchlorierte En-diol ist eine viel schwächere Säure als das chlorierte mit  $R = Cl$ . Mit Methyl- und Äthylalkohol reagiert das Sulfat wie das des Chlor-Derivates unter Entstehung der Dilactol-Äther (III,  $R = H$ ,  $Alk = CH_3$  und  $C_2H_5$ ).

Das Glyoxal läßt sich mit  $Na_2S_2O_4$  und 10-proz. Natronlauge leicht braunrot verküpen. Beim Kochen von 1.1 g Glyoxal mit alkoholischem Natriumäthylat (1.4 g Na in 20 g Alkohol) entsteht eine rotbraune, luftempfindliche Lösung, die nach Verdünnen mit 200 g Wasser und Abdestillieren des Alkohols im Luftstrome mit Salzsäure nahezu reine Anthrachinon-carbonsäure (0.98 g) ergibt. 1 Mol. Glyoxal wird bei dieser Reaktion offenbar zunächst in 1 Mol. Anthrachinon-carbonsäure und 1 Mol. Anthrahydrochinon-carbonsäure verwandelt.

Bei  $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen einer Suspension von 1 g Glyoxal in 150 ccm Pyridin mit 1.5 g salzsaurem Hydroxylamin entsteht neben einer schwer löslichen Verbindung (0.15 g, orangegelbe Stäbchen aus Pyridin, bei 360° noch nicht geschmolzen; vielleicht ein Oxim des Glyoxals) eine leicht lösliche, aus dem eingeeengten Pyridin-Filtrat durch Wasser fällbare Verbindung (0.88 g, aus Alkohol hellgelbe, gefiederte Nadeln), die sich durch Analyse ( $C_{15}H_7O_3N$ . Ber. C 72.27, H 2.83, N 5.62. Gef. C 72.36, H 2.99, N 5.58) und den Schmelzpunkt von 238—239° (unkorr.; Ullmann, van der Schalk<sup>7</sup>) 247° korr.) als Oxazon-anthron erwies.

Bis-diazin des Dianthrachinonyl-(1.1')-glyoxals (entspr. I,  $R = H$ ).

Wir bereiteten diese Verbindung, deren Bildung schon im Dtsch. Reichspat. 482840<sup>1</sup>) angedeutet ist, durch 20 Min. langes Kochen von 1 g Glyoxal mit 100 ccm Pyridin und 13 ccm Hydrazin-Hydrat und kochten das Rohprodukt mit verdünnter Natronlauge aus. Aus Nitrobenzol (1:4000) oder Chinolin (1:2000) goldgelbe, verfilzte Nadeln. Die Verbindung ist bei 500° noch nicht geschmolzen. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure orange gelb und läßt sich mit alkalischem Natriumhydrosulfit olivgrün, aber nur schwer, verküpen.

4.111 mg Sbst. (nach Abzug von 0.017 mg Asche): 11.870 mg  $CO_2$ , 1.270 mg  $H_2O$ . — 3.300 mg Sbst.: 0.354 ccm N (21.4°, 747 mm).

$C_{30}H_{14}O_2N_4$ . Ber. C 77.90, H 3.05, N 12.12. Gef. C 78.75, H 3.46, N 12.22.

## Dianhydrid des Dianthranol-(9.9')-yl-(1.1')-äthylendiols (V).

Man versetzt eine Lösung von 1 g Glyoxal (I, R = H) in 50 g konz. Schwefelsäure nach und nach mit 0.6 g Kupfer-Pulver und rührt 1 Stde. bei 50°. Die anfänglich kurze Zeit gelbe, dann blaurote Lösung (Dilactol III) wird über grünliche und rotbraune Zwischenfarben carminrot mit gelber Fluoreszenz und zeigt nun im Hand-Spektroskop eine starke Linie im Grün bei etwa 550 m $\mu$ . Man gießt auf Eis, saugt nach wiederholtem Dekantieren vom Niederschlag (0.9 g) ab und reinigt ihn nach dem Trocknen und Extrahieren mit Xylol durch Umkrystallisieren aus Pyridin oder Trichlorbenzol, oder durch Sublimieren im CO<sub>2</sub>-Vakuum. Rubinrote, glänzende rhombische Tafeln, Schmp. bei etwa 400°.

4.812 mg Sbst.: 15.525 mg CO<sub>2</sub>, 1.690 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 88.21, H 3.95. Gef. C 87.99, H 3.93.

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure carminrot mit lebhaft gelber Fluoreszenz. Auch die Lösungen in organischen Mitteln fluorescieren gelb. Die Fluoreszenz der schwefelsauren Lösung ist nach einigen Tagen verschwunden, die Lösung ist im Dunkeln blaurot geworden; die Verbindung ist zum Dilactol III zurückoxydiert. CrO<sub>3</sub> in Eisessig oxydiert wieder zum Glyoxal.

*Symm.* Dianthrachinonyl-(1.1')-äthylen oder Iso-anthraflavon(VI)<sup>17)</sup>.

Man trägt 5 g 1-Methyl-anthrachinon in eine Schmelze von 65 g Ätzkali und 1 g entwässertem Natriumacetat in 90 ccm Alkohol ein, erhitzt unter Rühren auf 165°, hält dann durch Ergänzen des verdampfenden Alkohols 2—3 Stdn. bei dieser Temperatur und trägt die Schmelze in Wasser ein, wobei eine rotbraune, küpen-artige Lösung entsteht. Der durch Luft ausgeblasene Niederschlag bildet, durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol, Xylol oder Trichlorbenzol gereinigt, gelbe, kurze Nadeln (Ausbeute sehr gering). Die Verbindung ist bei 360° noch nicht geschmolzen, aber dunkel geworden.

3.658 mg Sbst.: 10.870 mg CO<sub>2</sub>, 1.240 mg H<sub>2</sub>O, 0.022 mg Asche.

C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (440.13). Ber. C 81.79, H 3.67. Gef. C 81.53, H 3.82.

Die in organischen Mitteln sehr schwer lösliche Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die nach Tagen, bei schwachem Erwärmen in kurzer Zeit im Dunkeln in blautichiges Rot übergeht. Die Lösung zeigt dann das charakteristische Spektrum der Lösung des Dilactols in konz. Schwefelsäure (III, R = H), und wird wie diese mit Kupfer-Pulver carminrot mit gelber Fluoreszenz (V). Iso-anthraflavon gibt mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Natronlauge eine rote Küpe.

<sup>17)</sup> Ob der im Dtsch. Reichs-Pat. 259881 (Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning), C. 1913 I, 1944, kurz beschriebene Küpenfarbstoff aus 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon und Brom in siedendem Nitrobenzol in diese Körperklasse gehört, ist uns nicht bekannt. Aus 1-Methyl-anthrachinon erhielten wir nach diesem Verfahren ein Produkt in grünlich-gelben Spindeln, das wenig über 360° ohne Zersetzung schmilzt, sich in Schwefelsäure orangerot löst, in dieser Lösung auch beim Erwärmen nicht verändert wird und mit dem Iso-anthraflavon nicht identisch ist.

## Anhang.

Die folgenden Verbindungen wurden dargestellt, als die Konstitution der Dianthrachinonyl-glyoxale noch nicht ganz gesichert war.

9.9'-Dioxy-bianthronyl-(9.9')-1.1'-dicarbonsäure-dilacton<sup>18)</sup>: In Anlehnung an die Vorschrift für das 2.2'-Dimethyl-derivat<sup>18)</sup> wurde eine Lösung von 0.5 g des dort beschriebenen reinen Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactons in 10 ccm trockenem Nitrobenzol 3 Min. zum Sieden erhitzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Dilacton wurde von leichter Löslichem durch ganz wenig heißes Pyridin befreit, dann durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol (farblose, mikroskopische Säulen), Pyridin (farblose, mikroskopische, sechsseitige Tafeln) oder Trichlorbenzol gereinigt. Schmilzt unt. Zers. bei 282°.

3.650 mg Stbst.: 10.240 mg CO<sub>2</sub>, 1.030 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (470.11). Ber. C 76.58, H 3.00. Gef. C 76.51, H 3.16.

Das Dilacton hat mit dem isomeren Dianthrachinonyl-glyoxal (I) die Eigenschaft gemeinsam, durch alkoholische Natronlauge in Anthrachinon-1-carbonsäure gespalten zu werden. Am Licht wird es rosafarben. In konz. Schwefelsäure löst es sich gelb, Wasser fällt aus dieser Lösung Anthrachinon-carbonsäure.

Essigsäure-[4-chlor-anthrachinon-1-carbonsäure]-anhydrid: Durch 1-stdg. Kochen von 5 g 4-Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure mit 50 ccm Essigsäureanhydrid<sup>19)</sup>. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene gemischte Anhydrid (4 g) bildet, aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert, hellgelbe, prismatische Säulen, sintert bei 141° unt. Gas-Entwicklung (Essigsäureanhydrid) und wird bei höherer Temperatur wieder fest (Bildung von 4-Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure-anhydrid, s. u.).

4.640 mg Stbst.: 10.505 mg CO<sub>2</sub>, 1.160 mg H<sub>2</sub>O. — 6.170 mg Stbst.: 2.730 mg AgCl. C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Cl. Ber. C 62.10, H 2.76, Cl 10.79. Gef. C 61.75, H 2.80, Cl 10.94.

4-Chlor-anthrachinon-1-carbonsäure-anhydrid: Entsteht bei 3-stdg. Erhitzen von 5 g Essigsäure-[4-chlor-anthrachinon-1-carbonsäure]-anhydrid in 30 ccm Trichlorbenzol auf 180°. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Anhydrid bildet, durch Umkrystallisieren aus 6 Tln. Trichlorbenzol gereinigt, gelbe, gedrungene Krystalle und schmilzt bei 260—262° unt. Zers.

4.391 mg Stbst.: 10.430 mg CO<sub>2</sub>, 0.915 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub> (555.02). Ber. C 64.86, H 2.18. Gef. C 64.78, H 2.33.

Hrn. Privatdozenten Dr. Max Boëtius sei für die Mikroanalysen, Hr. Dr. Oscar Böttger für einige ergänzende Versuche bestens gedankt.

<sup>18)</sup> s. Formel XIII in B. 62, 1285 [1929]. Neben dem Dilacton entstand (a. a. O., S. 1294) aus dem Säurechlorid mit Silber bzw. Dimethyl-anilin vermutlich auch Dimetho-dianthrachinonyl-glyoxal, wurde aber bei der Aufarbeitung des Dilactons abgetrennt bzw. zerstört.

<sup>19)</sup> vergl. B. 62, 113, 114 [1929].