

Dibenzoat des Chlorhydrins: 3 g Chlorhydrin wurden in Pyridin mit Benzoylchlorid umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde aus Aceton umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 181°.

14.179 mg Sbst.: 3.180 mg AgCl.

$C_{41}H_{56}O_4Cl$. Ber. Cl 5.49. Gef. Cl 5.54.

Erhitzen des Dibenzoats des Chlorhydrins: 1 g Dibenzoat wurde 2 Stdn. bei 1 mm auf 210° erhitzt. Es sublimierte eine geringe Menge Benzoessäure über. Der Rückstand bildete, aus Äther-Methanol umkrystallisiert, Nadeln vom Schmp. 179°. 1 g Dibenzoat des Chlorhydrins wurde mit 10 ccm Chinolin auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt zeigte den Schmp. 179° und gab mit dem durch Erhitzen gewonnenen Produkt keine Depression.

4.779 mg Sbst.: 14.145 mg CO_2 , 3.780 mg H_2O .

$C_{41}H_{64}O_4$. Ber. C 80.60, H 8.92. Gef. C 80.72, H 8.85.

Darstellung des zweiten Endiols: 0.6 g des Cholestendioldibenzoats aus dem Chlorhydrin wurden mit alkohol. Kalilauge verseift. Das Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert. Blättchen vom Schmp. 137—138°. Bei der Liebermann-Burchardschen Reaktion violette Färbung.

4.540 mg Sbst.: 13.335 mg CO_2 , 4.630 mg H_2O .

$C_{27}H_{46}O_2$. Ber. C 80.52, H 11.52. Gef. C 80.10, H 11.41.

Oxydation des zweiten Endiols: 0.5 g Endiol wurden, wie bei dem ersten Endiol beschrieben, oxydiert. Das neutrale Reaktionsprodukt krystallisierte aus Methanol in Nadeln vom Schmp. 168—169°. Die 0.02-proz. Lösung in Äther zeigte bis 230 μ keine Lichtabsorption. Mit dem gleichschmelzenden Cholestan-dion-(3.6) keine Depression.

3.783 mg Sbst.: 11.185 mg CO_2 , 3.720 mg H_2O .

$C_{27}H_{44}O_2$. Ber. C 80.93, H 11.08. Gef. C 80.63, H 11.0.

335. Paul Kränzlein: Beitrag zur Friedel-Craftsschen Reaktion, II. Mittel.: Die Einwirkung von Phthalsäure-anhydrid auf Acylarylide.

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

(Eingegangen am 16. Juni 1937.)

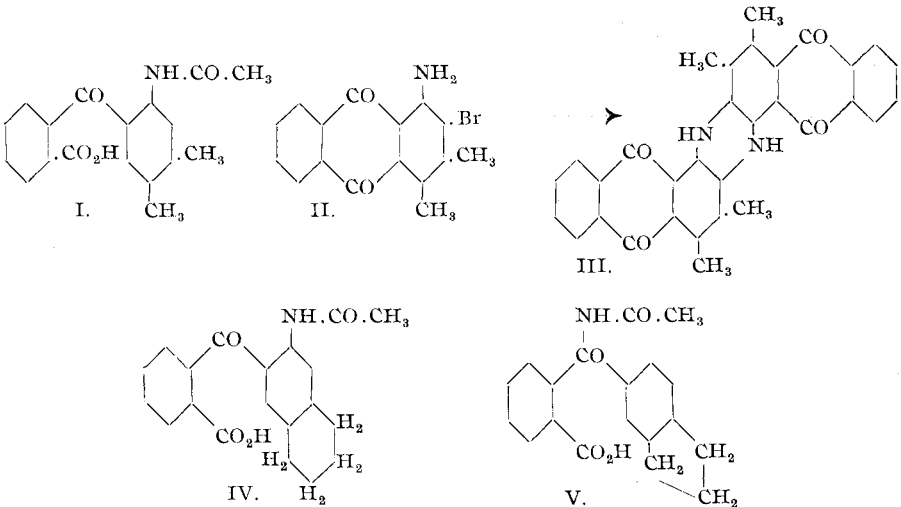
Nachdem bei den Friedel-Craftsschen Reaktionen der Einwirkung von Chlor-acetylchlorid auf die Acetylverbindungen von 4-Amino-1.2-dimethylbenzol, 5.6.7.8-Tetrahydro-2-naphthylamin und 5-Amino-hydrinden feststand, daß Chlor-acetylchlorid immer in *o*-Stellung zum Acetaminorest und in *p*-Stellung zur Methylgruppe bzw. Tetramethylen- und Trimethylengruppe eingreift¹⁾, lag die weitere Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion nahe. An Stelle der Säurechloride wurden daher auch Anhydride, z. B. Phthalsäure-anhydrid auf die Acetylderivate der obengenannten Basen zur Einwirkung gebracht. Bisher war noch kein Beispiel dafür bekannt, daß Phthalsäure-anhydrid mit Acetamino-aryliden reagiert. Schließlich wurde aber gefunden, daß bei der Einwirkung von Phthalsäure-anhydrid und Aluminiumchlorid auf 4-Acetamino-1.2-dimethylbenzol die Frage der Verwendung eines geeigneten indifferenten Lösungsmittels von ausschlag-

¹⁾ Dissertat. P. Kränzlein, Würzburg 1936.

gebender Bedeutung ist. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Schwefelkohlenstoff, absol. Äther oder Benzol ist die Reaktion infolge der niedrigen Temperaturen derart träge, daß praktisch keine Ketonbildung eintritt. Auch in Nitrobenzol erfolgt die Kondensation mit nur 10% Ausbeute erst bei mehrstündiger Dauer und bei Temperaturen von 120—140°. Tetrachloräthan dagegen gestattet die Darstellung der gesuchten Verbindungen bei 100—110° in guter Ausbeute. Bei der Einwirkung von Phthalsäure-anhydrid und Aluminiumchlorid auf 4-Acetamino-1.2-dimethyl-benzol in Gegenwart von Tetrachloräthan bildete sich kein Isomeres, und es trat, wie später gezeigt wird, gleichfalls *o*-Substitution ein unter Bildung von 2-[2-Acetamino-4.5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure (I).

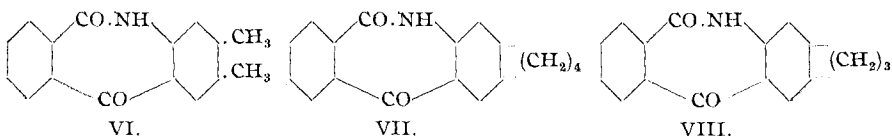
Es gelang leicht, die neue Benzoyl-benzoesäure durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in 1-Amino-3.4-dimethyl-anthracinon überzuführen, wobei in geringer Menge das Lactam der 2-[2-Amino-4.5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure (VI) nachgewiesen wurde. Die Lactambildung zeigt, daß die Substitution in *o*-Stellung zur Acetaminogruppe erfolgt war.

Das 1-Amino-3.4-dimethyl-anthracinon wurde in 2-Stellung bromiert (II) und durch Kondensation mit sich selbst in das Tetramethyl-indanthren (III) verwandelt. Dies ist von klarer grünstichig blauer Nuance, zeigt jedoch die merkwürdige Eigenschaft, daß es nicht mehr verküppbar ist und daher als Küpenfarbstoff keine Verwendung finden kann.



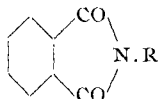
Die Darstellung der 2-[2-Acetamino-4.5-cyclotetramethylen-benzoyl]-benzoesäure (IV) aus 5.6.7.8-Tetrahydro-2-acetaminonaphthalin und Phthalsäure-anhydrid und der 2-[2-Acetamino-4.5-cyclotrimethylen-benzoyl]-benzoesäure (V) aus 5-Acetaminohydrinden und Phthalsäure-anhydrid gelang ebenfalls. Der Versuch, die beiden Benzoyl-benzoesäuren mittels konz. Schwefelsäure ringzuschließen, unter gleichzeitiger Verseifung der Acetaminogruppe, scheiterte. Es wurden viele Versuche durchgeführt, bei denen die Konzentration der Schwefelsäure, die Temperatur und die

Dauer der Einwirkung variiert wurden. Auch der Zusatz von Borsäure erwies sich als unwirksam; es trat immer, noch ehe die Säure ringgeschlossen werden konnte, Sulfurierung ein. Alle weiteren Ringschlußversuche mit Säurechloriden, Phosphorpentoxyd oder in der Natriumaluminiumchlorid-Schmelze verliefen ebenfalls ergebnislos. Es war also anzunehmen, daß die Acetaminogruppe hinderlich gewesen war, d. h., daß deren Verseifung länger gedauert hatte als der Ringschluß zum Anthrachinonderivat selbst, bzw. daß durch die längere Einwirkung der Schwefelsäure weitgehend Sulfurierung eingetreten war. Um dies zu verhindern und die Bedingungen des Ringschlusses besser zu beobachten, wurde versucht, die Acetylgruppe durch längeres Kochen mit verd. Salzsäure zu verseifen. Auf diese Weise wurden aus den *o*-Acetaminobenzoyl-benzoesäuren nicht die gewünschten Aminobenzoyl-benzoesäuren erhalten, sondern es entstanden einheitliche neue Produkte, bei denen weder Carboxyl- noch Aminogruppen nachweisbar waren. Die Körper konnten als Lactame der 2-[2-Amino-4.5-cyclotetramethylen-benzoyl]-benzoesäure (VII) und der 2-[2-Amino-4.5-cyclotrimethylen-benzoyl]-benzoesäure (VIII) identifiziert werden.



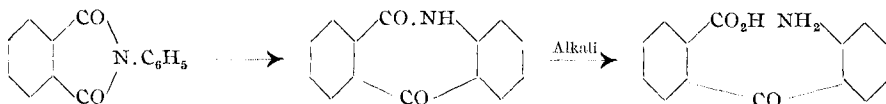
Wie schon erwähnt, wurden beim Ringschluß der 2-[2-Acetamino-4.5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure zum 1-Amino-3.4-dimethyl-anthrachinon durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure etwa 10% Lactam erhalten. Durch Erhitzen der drei Acetamino-benzoyl-benzoesäuren mit Salzsäure konnte dagegen quantitative Lactambildung erzielt werden. Die Lactame VI, VII und VIII ließen sich mit alkoholischem Alkali leicht aufspalten. Dadurch war es möglich, die entspr. Amino-benzoyl-benzoesäuren in präparativ einfacher Weise darzustellen.

Im ersten Falle konnte die entstandene 2-[2-Amino-4.5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure wieder mit konz. Schwefelsäure leicht zum 1-Amino-3.4-dimethyl-anthrachinon ringgeschlossen werden, während bei den beiden anderen Verbindungen Sulfurierung eintrat, wobei die Sulfogruppe den Ringschluß zu den Aminoanthrachinon-Derivaten verhinderte. 2-[Aminobenzoyl]-benzoesäuren entstehen nach einem Verfahren der I.-G. Farbenindustrie A.-G.²⁾ aus Phthalsäure-arylimiden der allgemeinen Formel:



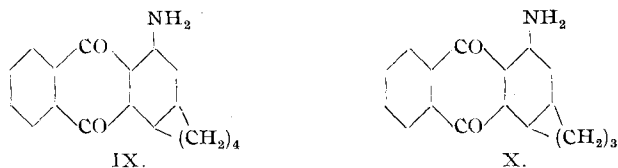
(worin R einen aromatischen Rest mit einer freien *o*-Stellung zum Phthalimidrest bedeutet) durch Behandeln mit sauren Kondensationsmitteln in der Wärme infolge intramolekularer Umlagerung. Phthalsäure-phenylimid geht z. B. in das Lactam der 2-[2-Amino-benzoyl]-benzoesäure über:

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 551 256; F.r.d.l., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **19** I, 678 [1934].



Abgesehen davon, daß die Umlagerung nicht immer einwandfrei verläuft und die Ausbeuten im günstigsten Fall 80% nicht übersteigen, war die Kenntnis einer neuen fast quantitativen Darstellung von Lactamen der 2-[Amino-benzoyl]-benzoesäuren durch Einwirkung von Salzsäure auf 2-[2-Acetamino-benzoyl]-benzoesäuren eine immerhin wertvolle Bereicherung für die Darstellung bisher noch unbekannter Zwischenprodukte für die Farbstoffchemie.

Die 2-[2-Acetamino-4.5-cyclotetramethylen-benzoyl]-benzoesäure (IV) und die 2-[2-Acetamino-4.5-cyclotrimethylen-benzoyl]-benzoesäure (V) waren auf den sonst üblichen Wegen, auch über ihre Lactame, nicht in die entspr. Anthrachinonderivate überzuführen. Es war bekannt³⁾, daß man in Fällen, in denen der Ringschluß nicht oder nur schwer gelingt, die Benzoyl-benzoesäuren zweckmäßigerweise zu den entspr. Methancarbonsäuren reduziert, da deren Kondensation zu den Anthronderivaten schon unter ganz milden Bedingungen vor sich geht. Auch in diesem Falle stellte es sich heraus, daß sich die Benzyl-benzoesäuren, die durch katalytische Reduktion der oben genannten Benzoyl-benzoesäuren glatt entstanden, unter milden Bedingungen zu den Anthronen kondensieren ließen. Das so erhaltene 1-Acetamino-3.4-cyclotetramethylen-anthron und das 1-Acetamino-3.4-cyclotrimethylen-anthron sind in alkoholischem Alkali löslich. Durch Oxydation mittels Wasserstoffperoxyds entstanden in guter Ausbeute die acetylierten Amino-anthrachinone, die durch Verseifung der Acetaminogruppe mit 70-proz. Schwefelsäure oder besser mit alkoholischem Alkali quantitativ das gewünschte 1-Amino-3.4-cyclotetramethylen-anthrachinon (IX) und das 1-Amino-3.4-cyclotrimethylen-anthrachinon (X) ergaben.

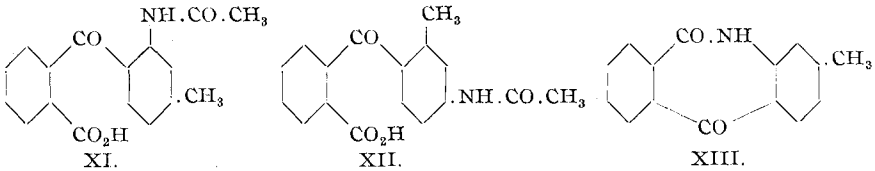


Die glatt verlaufenen Friedel-Craftsschen Reaktionen von Phthalsäureanhydrid-Aluminiumchlorid mit 4-Acetamino-1.2-dimethyl-benzol bzw. 5.6.7.8-Tetrahydro- β -naphthylamin oder 5-Acetamino-hydrinden regten dazu an, ähnliche Kondensationen mit anderen substituierten Acetaryliden durchzuführen. Folgende Körper wurden unter verschiedenen Bedingungen in Tetrachloräthan mit Phthalsäure-anhydrid umzusetzen versucht: Acetanilid, *o*-, *m*- und *p*-Chlor-acetanilid, 3.4-Dichlor-, 2.4-Dichlor-, 2.5-Dichlor-acetanilid und Aceto-*p*-phenylendiamin. Bei all diesen substituierten Acetamino-benzolen versagte die Friedel-Craftssche Reaktion. Von Interesse war nunmehr die Ausdehnung der Erfahrungen auf *m*-Acet-toluidin. Es unterscheidet sich vom 4-Acetamino-1.2-dimethyl-benzol durch das Fehlen der Methylgruppe in *p*-Stellung, während die noch

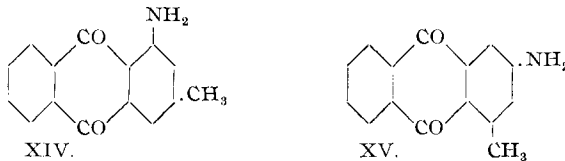
³⁾ Limpricht, A. 309, 121 [1899].

vorhandene *m*-Methylgruppe die *o*-Stellung zur Acetaminogruppe nach wie vor auflockert, so daß hier eine erfolgreiche Anwendung der Friedel-Crafts'schen Reaktion mit Phthalsäure-anhydrid zu erwarten war. Zwar können hier zwei Fälle eintreten. Durch das Fehlen der *p*-ständigen Methylgruppe kann der neue Substituent bei *m*-Acet-toluidin nicht nur in *o*-Stellung, sondern auch in *p*-Stellung zur Acetaminogruppe eintreten. Das Experiment bestätigte diese Vermutung. Als Hauptprodukt entstand 2-[2-Acetyl-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure (XI).

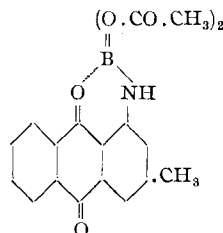
Daneben traten in geringer Menge die isomere 2-[2-Methyl-4-acetyl-aminobenzoyl]-benzoesäure (XII) und ein dritter Körper auf, der als Lactam der 2-[2-Amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure (XIII)



identifiziert werden konnte. Die beiden Benzoyl-benzoesäuren waren leicht zu unterscheiden. 2-[2-Acetyl-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure gibt durch Kochen mit Salzsäure wie alle *o*-Aminobenzoyl-benzoesäuren quantitativ das Lactam, während bei der 2-[2-Methyl-4-acetylaminobenzoyl]-benzoesäure die Lactambildung unmöglich ist; es wird lediglich die Acetaminogruppe verseift, so daß die 2-[2-Methyl-4-amino-benzoyl]-benzoesäure in der salzsauren Mutterlauge des Filtrates verbleibt. Ferner kann das Isomerengemisch der beiden Säuren durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol leicht getrennt und weiter zu Anthrachinonderivaten verarbeitet werden. Beide [Acetylaminomethyl-benzoyl]-benzoesäuren ließen sich unter gleichzeitiger Verseifung der Acetaminogruppe mit konz. Schwefelsäure in 1-Amino-3-methyl-anthraquinon (XIV) und 2-Amino-4-methyl-anthraquinon (XV) umwandeln.



So konnten neue Amino-methyl-anthraquinone in einfacher Weise dargestellt werden. Die beiden isomeren Amino-methyl-anthraquinone waren gut zu unterscheiden. Bei dem 1-Amino-3-methyl-anthraquinon sitzt die Amino-gruppe in α -Stellung, so daß sich mit Boressigsäure-anhydrid nach der bekannten Dimrothschen Reaktion⁴⁾ der tief farbige Borsäure-ester bildet:



⁴⁾ B. 54, 3020 [1921]; A. 446, 97 [1926].

Beim isomeren 2-Amino-4-methyl-anthrachinon sitzt die Aminogruppe in β -Stellung, weshalb es keine farbigen Borsäure-ester bildet, sondern lediglich eine Acetylierung der Aminogruppe erfolgt.

Hrn. Geheimrat Professor Dr. Dimroth bin ich für die Leitung und Unterstützung meiner Versuche zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

2-[2-Acetamino-4.5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure (I).

30 g Phthalsäure-anhydrid und 30 g 4-Acetamino-1.2-dimethylbenzol werden in 200 ccm Tetrachloräthan eingetragen. Man erhitzt unter Rühren auf 100° und trägt nach und nach 75 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid ein. Die Temperatur darf 120° nicht übersteigen. Man läßt noch 1 Stde. bei 100° rühren, bis keine wesentliche HCl-Abspaltung mehr erfolgt und die Lösung braunrot geworden ist. Die dünnflüssige Lösung wird mit verd. Salzsäure von 0° zersetzt und das Tetrachloräthan mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand, eine braune amorphe Masse, wird in Soda gelöst, von harzigen Flocken abfiltriert und mit Salzsäure wieder angesäuert. Aus Spirit umkrystallisiert. Schmp. 192°. Ausb. 68%.

0.0391 g Sbst.: 1.6 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{18}H_{17}O_4N$. Ber. N 4.65. Gef. N 4.69.

1-Amino-3.4-dimethyl-anthrachinon.

30 g 2-[2-Acetamino-4.5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure werden mit 200 g konz. Schwefelsäure versetzt und 5 Stdn. auf dem Dampfbade erwärmt. Die schwefelsaure Lösung gießt man auf Eiswasser, filtriert das rote 1-Amino-3.4-dimethyl-anthrachinon ab und wäscht mit Sodalösung nach. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Rohprodukt kann man gut aus Eisessig oder Methylalkohol umkrystallisieren. Aus Benzol werden lange rote Nadeln erhalten, die bei 218.5° schmelzen. In Borsäure-Essigsäure-anhydrid-Lösung erhält man ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Klare Linien bei 540 $\mu\mu$ und 580 $\mu\mu$ ⁵⁾.

0.02733 g Sbst.: 0.07662 g CO₂, 0.0128 g H₂O. — 6.032 mg Sbst.: 0.308 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N$. Ber. C 76.49, H 5.16, N 5.57. Gef. C 76.47, H 5.24, N 5.75.

1-Amino-2-brom-3.4-dimethyl-anthrachinon (II).

Zu 10 g 1-Amino-3.4-dimethyl-anthrachinon in siedendem Eisessig gibt man 7 g Brom und läßt langsam erkalten, wobei sich das 1-Amino-2-brom-3.4-dimethyl-anthrachinon in Nadeln abscheidet. Aus Benzol krystallisieren lange braunrote Nadeln aus, die bei 206.5° schmelzen. Ausb. 9 g = 67%. Aus der Mutterlauge kann noch mehr erhalten werden.

0.2900 g Sbst.: 8.95 ccm 0.1-n. AgNO₃.

$C_{16}H_{12}O_2NBr$. Ber. Br 24.22. Gef. Br 24.68.

3.4.3'.4'-Tetramethyl-indanthren (III).

6 Tle. 1-Amino-2-brom-3.4-dimethyl-anthrachinon werden in 120 Tle. Nitrobenzol eingetragen und mit 1 Tl. Kupferchlorür und 5 Tln.

⁵⁾ Die Spektren wurden mit einem Handspektroskop mit Wellenlängenteilung im sichtbaren Licht untersucht.

Natriumacetat versetzt. Man erhitzt 16 Stdn. auf 180—190° und läßt dann erkalten, wobei sich das Tetramethyl-indanthren in blauen kupferglänzenden Krystallen abscheidet. Ausb. 52%. In Nitrobenzol und Trichlorbenzol ist der Farbstoff gut löslich und umkrystallisierbar. In konz. Schwefelsäure gibt Tetramethyl-indanthren ein Absorptionsspektrum, dessen Linien bei 550 $\mu\mu$ und 580 $\mu\mu$ liegen.

Lactam der 2-[2-Amino-4.5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure (VI).

22 g 2-[2-Acetamino-4.5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure werden mit 300 ccm 6-n. Salzsäure 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird der flockige Niederschlag abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Es hat sich quantitativ das Lactam der 2-[2-Amino-4.5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure gebildet. Silbergraue Schuppen. Ausb. 16.7 g = 95%. Aus Nitrobenzol erhält man weiße Flocken, die bei 255—256° schmelzen.

0.0280 g Sbst.: 0.07842 g CO₂, 0.01335 g H₂O. — 0.01335 g Sbst.: 2.10 ccm N (23°, 752 mm).

C₁₆H₁₃O₂N. Ber. C 76.48, H 5.16, N 5.57. Gef. C 76.21, H 5.32, N 5.64.

2-[2-Amino-4.5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure.

10 g Lactam VI werden mit 80 ccm Methylalkohol und 20 ccm 30-proz. Natronlauge 8 Stdn. erhitzt. Nach dieser Zeit ist alles Lactam gespalten. Die gelbe Lösung wird eingengt und angesäuert. Die ausgefallene Amino-dimethylbenzoyl-benzoesäure wird wie üblich aufgearbeitet und im Exsiccator getrocknet. Höhere Temperaturen sind zu vermeiden, da sie schon über 100° Wasser abspaltet und wieder in das Lactam übergeht. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol erhält man gelbe Nadeln, die bei 152° unter Schäumen schmelzen. Erhitzt man weiter, so wird die Substanz wieder fest und schmilzt dann erst bei 255°, ein Beweis dafür, daß sich wieder das Lactam zurückgebildet hat.

0.1580 g Sbst.: 7.8 ccm N (25°, 755 mm).

Ber. N 5.21. Gef. N 5.51.

2-[2-Acetamino-4.5-cyclotetramethylen-benzoyl]-benzoesäure (IV).

38 g 2-Acetamino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin und 30 g Phthalsäureanhydrid werden in 200 ccm Tetrachloräthan suspendiert. Unter Rühren wird auf 70° erhitzt, bis alles gelöst ist, worauf 80 g Aluminiumchlorid in kleinen Mengen zugegeben werden. Alsdann läßt man noch 2 Stdn. rühren, bis keine HCl-Dämpfe mehr entweichen und die Flüssigkeit rotbraun geworden ist. Man arbeitet in üblicher Weise auf, indem man den Rückstand in verd. Natronlauge löst, von Verunreinigungen abfiltriert und mit Salzsäure ansäuert, wobei die 2-[2-Acetamino-4.5-cyclotetramethylen-benzoyl]-benzoesäure ausfällt. Das Rohprodukt wird abgesaugt und bei 40—50° getrocknet. Es wird mit wenig kaltem Methylalkohol verrührt, der die Verunreinigungen löst. Extrahiert man aber das Rohprodukt mit Benzol, so löst sich die reine Säure, und harzige Nebenprodukte bleiben zurück. Der Rückstand der verdampften Benzol-Lösung

wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Weiße Krystalle, die bei 193° schmelzen. Ausb. 46%.

3.846 mg Sbst.: 2.020 mg H₂O, 10.065 mg CO₂. — 0.03172 g Sbst.: 1.15 ccm N (23°, 752 mm).

C₂₀H₁₉O₄N. Ber. C 71.21, H 5.63, N 4.15. Gef. C 71.36, H 5.88, N 4.14.

2-[2-Acetamino-4.5-cyclotetramethylen-benzyl]-benzoesäure.

Die Reduktion der 2-[2-Acetamino-4.5-cyclotetramethylen-benzoyl]-benzoesäure zur entspr. Benzyl-benzoesäure ist mittels Zinkstaubs und Ammoniaks möglich. Die katalytische Reduktion in einer Nickelbombe in neutraler oder schwach alkalischer Lösung bei ungefähr 170° und einem Wasserstoffdruck von 40 Atm. ist jedoch vorzuziehen. Die Ausbeute ist quantitativ. Weiße Nadeln aus Methylalkohol, Schmp. 220°.

0.02716 g Sbst.: 0.07388 g CO₂, 0.01617 g H₂O. — 0.02370 g Sbst.: 0.95 ccm N (22°, 753 mm).

C₂₀H₂₁O₃N. Ber. C 74.30, H 6.53, N 4.33. Gef. C 74.20, H 6.66, N 4.58.

1-Acetamino-3.4-cyclotetramethylen-anthron.

6.5 g 2-[2-Acetamino-4.5-cyclotetramethylen-benzyl]-benzoesäure werden in 50 g konz. Schwefelsäure gelöst und 1 Stde. auf 40–45° erwärmt, bis die Lösung gelbgrün gefärbt ist. Man gießt auf Eis, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Ausb. 6 g = 98%. In niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln ist 1-Acetamino-3.4-cyclotetramethylen-anthron schwer löslich. Aus Trichlorbenzol erhält man schwach gelbe Krystalle, die bei 283° konstant schmelzen, wenn man bei 270° mit dem Schmelzpunktröhrchen eingeht und langsam heizt. Die Substanz färbt sich zuerst braun, beginnt bei 280° etwas zu sintern, um dann bei 283° zu schmelzen.

0.0387 g Sbst.: 1.65 ccm N (22°, 744 mm).

C₂₀H₁₉O₂N. Ber. N 4.59. Gef. N 4.83.

1-Acetamino-3.4-cyclotetramethylen-anthrachinon.

3 g 1-Acetamino-3.4-cyclotetramethylen-anthron werden in einem Gemisch von 50 ccm Methylalkohol und 20 ccm 15-proz. Natronlauge in der Wärme gelöst und dann 10 ccm 6-proz. Wasserstoffperoxyd zugegeben. Nach kurzer Zeit fällt das 1-Acetamino-3.4-cyclotetramethylen-anthrachinon in langen gelben Nadeln aus. Man filtriert ab und wäscht mit wenig Methylalkohol. Ausb. 2.6 g = 81%. Umkrystallisieren aus Methylalkohol führt zu langen gelben Nadeln vom Schmp. 192.5°.

3.628, 3.774 mg Sbst.: 1.765, 1.860 mg H₂O, 10.010, 10.430 mg CO₂. — 6.755 mg Sbst.: 0.262 ccm N (21°, 751 mm).

C₂₀H₁₇O₃N. Ber. C 75.23, H 5.33, N 4.39.

Gef. „ 75.23, 75.28, „ 5.44, 5.51, „ 4.45.

1-Amino-3.4-cyclotetramethylen-anthrachinon.

3.2 g 1-Acetamino-3.4-cyclotetramethylen-anthrachinon werden mit einer Lösung von 50 ccm Methylalkohol und 20 ccm 15-proz. Natronlauge 2–3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung rot, und das 1-Amino-3.4-cyclotetramethylen-anthrachinon fällt krystallin aus. Ausb. 95%. Man kann auch, jedoch weniger vorteilhaft, mit 70-proz. Schwefelsäure verseifen. Aus Benzol oder Methyl-

alkohol werden braunrote Nadeln erhalten, die bei 189° schmelzen. In Bor-säure-Essigsäureanhydrid-Lösung ist ein klares Absorptionsspektrum erkenn-bar. Linien bei 550 $\mu\mu$ und 590 $\mu\mu$.

3.744 mg Sbst.: 10.780 mg CO₂, 1.875 mg H₂O. — 0.0443 g Sbst.: 2.02 ccm N (24°, 755 mm).

C₁₈H₁₆O₂N. Ber. C 78.00, H 5.41, N 5.10. Gef. C 78.52, H 5.60, N 5.20.

Lactam der 2-[2-Amino-4.5-cyclotetramethylen-benzoyl]-benzoe-säure (VII).

5 g 2-[2-Acetamino-4.5-cyclotetramethylen-benzoyl]-benzoe-säure werden in 250 ccm 6-n. Salzsäure etwa 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der feinflockige Niederschlag des Lactams ist silbergrau und liefert, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, weiße Flocken vom Schmp. 209°.

3.770 mg Sbst.: 10.755 mg CO₂, 1.880 mg H₂O. — 6.422 mg Sbst.: 0.293 ccm N (23°, 749 mm).

C₁₈H₁₆O₂N. Ber. C 77.97, H 5.41, N 5.05. Gef. C 77.82, H 5.58, N 5.18.

2-[2-Amino-4.5-cyclotetramethylen-benzoyl]-benzoesäure.

4 g Lactam VII werden mit 50 ccm Methylalkohol und 20 ccm 30-proz. Natronlauge 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die gelbe Lösung wird in einer Porzellanschale etwas eingengt und angesäuert. Die Fällung kommt aus Benzol in hellgelben Blättchen. Schmp. 146.5°.

0.02620 g Sbst.: 0.07005 g CO₂, 0.01352 g H₂O. — 0.0193 g Sbst.: 0.84 ccm N (25°, 753 mm).

C₁₈H₁₇O₃N. Ber. C 73.20, H 5.72, N 4.74. Gef. C 72.92, H 5.76, N 4.94.

2-[2-Acetamino-4.5-cyclotrimethylen-benzoyl]-benzoesäure.

35 g 5-Acetamino-hydrinden und 30 g Phthalsäure-anhydrid werden mit 200 ccm Tetrachloräthan auf 90° erhitzt. Unter Rühren gibt man nach und nach 75 g Aluminiumchlorid zu und läßt noch 1 Stde. bei 100° rühren, bis keine wesentliche HCl-Abspaltung mehr bemerkt wird. Die Lösung ist braungelb. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser wird in der üblichen Weise aufgearbeitet. Hat man das Tetrachloräthan mit Wasserdampf abdestilliert, so bleiben 55 g amorphe braune Rohsäure übrig, die in Soda gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert und mit Salzsäure wieder gefällt werden. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, Schmp. 210°. Ausb. 61%.

4.470 mg Sbst.: 0.265 ccm N (22°, 751 mm).

C₁₉H₁₇O₄N. Ber. 4.33. Gef. 4.05.

2-[2-Acetamino-4.5-cyclotrimethylen-benzyl]-benzoesäure.

Die Reduktion der 2-[2-Acetamino-4.5-cyclotrimethylen-benzoyl]-benzoesäure wurde katalytisch in neutraler Lösung durchgeführt. Die katalytische Methode hat den Vorteil, daß sie quantitativ verläuft. Die Reduktionsflüssigkeit wird angesäuert, wobei die 2-[2-Acetamino-4.5-cyclotrimethylen-benzyl]-benzoesäure in weißen Flocken ausfällt. Umkrystallisieren aus Äthylalkohol liefert weiße Flocken vom Schmp. 238°.

0.02518 g Sbst.: 0.0680 g CO₂, 0.01410 g H₂O. — 0.03886 g Sbst.: 1.63 ccm N (25°, 755 mm).

C₁₈H₁₉O₃N. Ber. C 73.80, H 6.15, N 4.53. Gef. C 73.65, H 6.26, N 4.77.

1-Acetamino-3.4-cyclotrimethylen-anthron.

6.2 g 2-[2-Acetamino-4.5-cyclotrimethylen-benzyl]-benzoesäure werden in 50 g konz. Schwefelsäure gelöst und 1 Stde. auf 40—45° erwärmt. Die Lösung ist gelbgrün. Man gießt auf Eis und wäscht das ausgefallene Produkt mit heißem Wasser. Ausb. 95%. Durch Umkrystallisieren aus Trichlorbenzol erhält man schwach gelbe Flocken. Um den genauen Schmelzpunkt zu bestimmen, geht man mit dem Röhrchen bei 270° ein und heizt langsam hoch. Bei 272° färbt sich die Substanz braun, fängt bei 274° an zu sintern und schmilzt bei 277—278°.

0.0422 g Sbst.: 2.00 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.83. Gef. N 5.14.

1-Acetamino-3.4-cyclotrimethylen-anthrachinon.

3 g 1-Acetamino-3.4-cyclotrimethylen-anthron werden in einem Gemisch von 50 ccm Methylalkohol und 20 ccm 20-proz. Natronlauge gelöst und 10 ccm 6-proz. Wasserstoffperoxyd zugegeben. Nach kurzer Zeit scheidet sich 1-Acetamino-3.4-cyclotrimethylen-anthrachinon in gelben Blättchen aus. Man saugt ab, wäscht mit wenig Methanol und trocknet. Ausb. 85%. Schmp. 212°.

5.320 mg Sbst.: 0.223 ccm N (23°, 744 mm).

$C_{19}H_{15}O_3N$. Ber. N 4.58. Gef. N 4.76.

1-Amino-3.4-cyclotrimethylen-anthrachinon (X).

3 g 1-Acetamino-3.4-cyclotrimethylen-anthrachinon werden in einer Lösung von 50 ccm Methylalkohol und 20 ccm verd. Natronlauge 2—3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich bald rot; nach einiger Zeit scheidet sich das 1-Amino-3.4-cyclotrimethylen-anthrachinon krystallin ab. Ausb. 2.5 g = 93%. Aus Methanol werden lange rote Nadeln vom Schmp. 212.5° erhalten. In Borsäure-Essigsäureanhydrid-Lösung erhält man bei 540 $\mu\mu$ und 580 $\mu\mu$ klare Absorptionslinien.

0.02390 g Sbst.: 0.06797 g CO_2 , 0.01080 g H_2O . — 0.03420 g Sbst.: 1.70 ccm N (27°, 752 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. C 77.56, H 5.00, N 5.32. Gef. C 77.56, H 5.06, N 5.60.

Lactam der 2-[2-Amino-4.5-cyclotrimethylen-benzoyl]-benzoesäure (VIII).

5 g 2-[2-Acetamino-4.5-cyclotrimethylen-benzoyl]-benzoesäure werden mit 200 ccm 6-n. Salzsäure etwa 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dieser Zeit ist die Säure quantitativ in das Lactam übergegangen. Aus Nitrobenzol erhält man weiße Flocken, die bei 269° schmelzen.

0.02437 g Sbst.: 0.06889 g CO_2 , 0.01087 g H_2O . — 0.04364 g Sbst.: 2.10 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. C 77.18, H 4.94, N 5.32. Gef. C 77.10, H 4.99, N 5.48.

2-[2-Amino-4.5-cyclotrimethylen-benzoyl]-benzoesäure.

6 g Lactam VIII werden mit 50 ccm Methylalkohol und 20 ccm 30-proz. Natronlauge 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die gelbe Lösung gießt man in eine Porzellanschale, verdampft den Methylalkohol, verdünnt mit Wasser

und säuert mit Salzsäure an, wobei die 2-[2-Amino-4.5-cyclotrimethylenbenzoyl]-benzoesäure ausfällt. Gelbe Nadeln aus verd. Methanol. Schmp. wechselnd.

Geht man bei 165° mit dem Schmelzpunktröhrchen ein und heizt schnell hoch, so schmilzt die Substanz bei 172—173° unter Schäumen. Bei langsamem Heizen geht die Säure sofort in ihr Lactam vom Schmp. 269° über, ohne vorher zu schmelzen.

0.1650 g Sbst.: 0.4395 g CO₂, 0.0840 g H₂O. — 0.1610 g Sbst.: 7.3 ccm N (26°, 752 mm).

C₁₇H₁₅O₃N. Ber. C 72.95, H 5.33, N 5.00. Gef. C 72.64, H 5.69, N 5.02.

2-[2-Amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure (XI).

24 g *m*-Acet-toluidin werden mit 24 g Phthalsäure-anhydrid in 200 ccm Tetrachloräthan gelöst. Unter Rühren gibt man in kleinen Portionen 70 g Aluminiumchlorid hinzu. Es wird noch 2 Stdn. bei 100° nachgerührt, bis die Lösung dunkelrot geworden ist und kein HCl mehr entweicht. Man arbeitet in bekannter Weise auf, indem mit Eiswasser zersetzt und das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgeblasen wird. Das Rohprodukt wird in Soda gelöst, von wenig Unlöslichem abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert, so daß die 2-[2-Amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure ausfällt. Man kristallisiert aus verd. Methylalkohol. Weiße Krystalle, Schmp. 184°. Ausb. 40%.

0.02123 g Sbst.: 0.05370 g CO₂, 0.00982 g H₂O. — 0.02017 g Sbst.: 0.90 ccm N (26°, 752 mm).

C₁₇H₁₅O₄N. Ber. C 68.70, H 5.05, N 4.72. Gef. C 68.98, H 5.17, N 5.04.

Durch längeres Kochen mit verd. Salzsäure geht die Säure quantitativ in ihr Lactam (XIII) vom Schmp. 268° über.

2-[2-Methyl-4-acetamino-benzoyl]-benzoesäure (XII).

Das Rohprodukt des aus Phthalsäure-anhydrid und Acet-*m*-toluidin mit Aluminiumchlorid gebildeten Benzoyl-benzoesäure-Derivates wird aus verd. Methanol unkrystallisiert. Das Filtrat scheidet nach längerer Zeit etwas eines dunkel gefärbten Stoffes ab. Durch Verreiben des Rohproduktes mit kaltem Methanol lösen sich fast alle Verunreinigungen, und es bleibt ein weißes ziemlich reines Produkt übrig. Es wird in heißem Methylalkohol gelöst und Wasser bis zur Trübung zugegeben. Nach kurzem Stehenlassen haben sich schöne fast farblose Krystalle abgeschieden, die bei 241° schmelzen. Durch Kochen mit Salzsäure erhält man kein Lactam, sondern die entsprechende Aminobenzoyl-benzoesäure, ein Zeichen, daß es sich um die isomere Säure handelt, denn nur *o*-Aminobenzoyl-benzoesäuren sind zur Bildung von Lactamen befähigt. Ausb. 20%.

0.01681 g Sbst.: 0.76 ccm N₂ (26°, 752 mm).

C₁₇H₁₅O₄N. Ber. N 4.72. Gef. N 5.10.

1-Amino-3-methyl-anthrachinon (XIV).

0.3 g 2-[2-Acetamino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure werden mit 3 g konz. Schwefelsäure 1½ Stdn. auf 140° erhitzt. Die braunrote Lösung gibt man auf Eiswasser, wobei das schwer lösliche Sulfat des 1-Amino-3-methyl-anthrachinons in graurosa Flocken ausfällt. Man macht alkalisch und er-

wärmt kurz, wobei Hydrolyse eintritt und sich das 1-Amino-3-methyl-anthrachinon in orangeroten Flocken abscheidet. Sie werden aus Ligroin als orangefarbene Nadeln erhalten, die bei 193⁰ konstant schmelzen. Ausb. 84%.

In Borsäure-Essigsäureanhydrid-Lösung erhält man das für die *o*-Amino-anthrachinone charakteristische Absorptionsspektrum. Klare Linien bei 540—550 $\mu\mu$ und 590 $\mu\mu$.

3.850 mg Sbst.: 10.71 mg CO₂, 1.65 mg H₂O. — 6.685 mg Sbst.: 0.349 ccm N₂ (25^o, 755 mm).

C₁₅H₁₁O₂N. Ber. C 75.94, H 4.64, N 5.90. Gef. C 75.86, H 4.79, N 5.94.

2-Amino-4-methyl-anthrachinon (XV).

0.1 g 2-[2-Methyl-4-acetamino-benzoyl]-benzoesäure werden mit 1 g konz. Schwefelsäure 1½ Stdn. auf 130⁰ erhitzt. Die braunrote Lösung wird auf Eiswasser gegossen und alkalisch gemacht, wobei das 2-Amino-4-methyl-anthrachinon in braunen Flocken ausfällt. Nach dem Filtrieren wird mit verd. Ammoniak gewaschen und getrocknet. Aus verd. Methylalkohol oder wenig Benzol umkrystallisiert, ergibt sich ein Schmp. von 265⁰. Daß es sich tatsächlich um das 2-Amino-4-methyl-anthrachinon handelt, beweist die Einwirkung von Boressigsäure-anhydrid. Es gibt keinen Borester, sondern die Aminogruppe wird lediglich acetyliert.

0.0498 g Sbst.: 2.64 ccm N₂ (25^o, 751 mm).

C₁₅H₁₁O₂N. Ber. N 5.90. Gef. N 5.99.

336. J. Löbering: Die Beeinflussung van der Waalsscher Kräfte durch Röntgenstrahlen (Vorläuf. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 6. August 1937.)

Bei den gemeinsamen Untersuchungen von K. Staunig u. J. Löbering, welche einerseits der Klärung der Arthritisfrage¹⁾ dienen sollen, andererseits sich ganz allgemein mit dem Problem der Röntgentherapie befassen, ist ein neuer Röntgeneffekt beobachtet worden²⁾. Eine große Zahl von tierischen Geweben zeigt nach Röntgenbestrahlung eine starke Veränderung des Quellungsvermögens; teils im positiven, teils im negativen Sinn.

Zunächst mußte die wichtige Frage entschieden werden, ob in diesem Fall die biologische Zelle für das Auftreten der Erscheinung verantwortlich zu machen ist. Nachdem aber in weiteren Versuchen festgestellt werden konnte, daß auch gereinigte käufliche Gelatine nach der Bestrahlung ein anderes Quellungsvermögen zeigte, konnte nicht die Zelle, sondern vielmehr der physikalisch-chemische Aufbau der untersuchten Substanzen maßgebend sein.

Bei den hier betrachteten hochmolekularen Naturstoffen wird sich die eindringende Flüssigkeitsmenge hauptsächlich in zweierlei Art verteilen:

1) K. Staunig, Theorie der Arthritis deformans, Steinkopf 1935.

2) K. Staunig u. J. Löbering, Über einen neuen Röntgeneffekt (im Druck).