

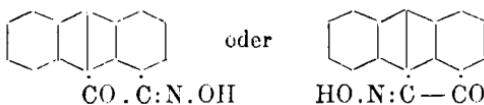
angegeben habe, sämtlich bei 210° nicht polymerisierten, auch für den Äthylester dies Verhalten als von uns beobachtet anführten, so will ich gern zugeben, daß uns hier ein kleines Versehen unterlaufen ist, indem Kronstein dies für den Zimtsäure-Äthylester, wenigstens für die Temperatur 150° in seiner Abhandlung¹⁾ bereits mitgeteilt hat.

265. M. Kardos:

Über einige Aceanthrenchinon- und 1.9-Anthracen-Derivate.

(Eingegangen am 6. Juni 1913.)

In dem von C. Liebermann und M. Zsuffa²⁾ entdeckten und von C. Liebermann und dessen Mitarbeitern ausführlich untersuchten Aceanthrenchinon veranlaßte mich Hr. Geheimrat Liebermann, eine Aufspaltung der Chinongruppe zu versuchen, um zu 1.9-Derivaten des Anthracens zu gelangen. Die Aufspaltung glückte mit Hydroxylamin über eine schön citronengelbe Verbindung, welche die Zusammensetzung eines Aceanthrenchinon-oxims wohl



hat und Wolle aus sauerem Bade in leuchtend citronengelben Tönen anfärbt.

Zu ihrer Darstellung wird 1 Mol. Aceanthrenchinon in Alkohol aufgeschlämmt, mit einem Mol. Hydroxylamin-chlorhydrat sowie $\frac{1}{2}$ Mol. Natriumcarbonat versetzt und auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht.

Das in quantitativer Ausbeute entstehende, bereits sehr reine Aceanthrenchinon-oxim krystallisiert aus Eisessig in kleinen, gelben Prismen, die bei 251° unter Zersetzung schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe, welche beim Erwärmen in Kirschrot übergeht.

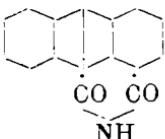
0.1596 g Sbst.: 0.4540 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.1714 g Sbst.: 8.80 ccm N (21°, 757.7 mm).

C₁₆H₉O₂N. Ber. C 77.73, H 3.64, N 5.67.
Gef. » 77.58, » 3.79, » 5.85.

¹⁾ B. 85, 4152 [1902].

²⁾ B. 44, 209 [1911].

Anthracen-1.9-di-carbonsäure-imid,



Zur Beckmannschen Umlagerung wurden im Einschmelzrohr 10 g Oxim in 100 g Eisessig, dem man 20 g Essigsäureanhydrid zusetzt, aufgeschlämmt und Salzsäuregas in diese Mischung eingeleitet. Das Rohr wurde dann 3–4 Stunden auf 100° erhitzt, der Rohrinhalt in Wasser gegossen, mit Soda übersättigt und filtriert.

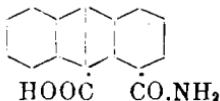
Das abfiltrierte, aus Eisessig umkristallisierte Produkt bildet kleine Nadelchen vom Schmp. 293–294°. Alkalische Reduktionsmittel lösen es mit gelber Farbe; die Lösung färbt Baumwolle in klaren gelben Tönen an. Den Analysen nach ist bei der Umlagerung Anthracen-1,9-dicarbonsäure-imid entstanden.

0.1657 g Sbst.: 0.4713 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.1675 g Sbst.: 8.50 ccm N (18.5°, 758 mm).

C₁₆H₈O₂N. Ber. C 77.73, H 3.64, N 5.67.
Gef. » 77.57, » 3.48, » 5.86.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit prächtig kirschroter Farbe, die schwach fluoresciert.

Die Sodalösung, aus der das vorstehende Produkt abfiltriert war, enthält eine stickstoffhaltige Säure, allem Anschein nach Anthracen-1,9-dicarbonsäure-monamid wohl der folgenden Formel



und die entsprechende Anthracen-1,9-dicarbonsäure.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fallen beide Säuren aus. Die erstere Verbindung geht aber sofort in das vorstehend beschriebene Anthracen-1,9-dicarbonsäure-imid über, wodurch eine leichte Trennung von der 1,9-Dicarbonsäure ermöglicht ist.

Zur Gewinnung der Anthracen-1,9-dicarbonsäure wird der abfiltrierte Niederschlag mit 20-prozentiger Natronlauge gekocht. Beim Verdünnen geht die Anthracen-1,9-dicarbonsäure in Lösung; aus der sie durch Säure gefällt und aus Eisessig umkristallisiert wird. Man erhält dabei bemerkenswerter Weise nicht die Dicarbonsäure, sondern ihr Anhydrid. Die Peri-Beziehungen der 1,9-Stellung des Anthracens machen sich hier also besonders deutlich bemerkbar. Der Schmelzpunkt des Anhydrids liegt bei 289–290°.

0.1714 g Sbst.: 0.4849 g CO₂, 0.0508 g H₂O.

C₁₆H₈O₃. Ber. C 77.42, H 3.23.
Gef. » 77.16, » 3.32.

Die Dicarbonsäure selbst erhält man, wenn man statt mit starker Mineralsäure eine schwache Säure, z. B. schweflige Säure zur Neutralisation der alkalischen Lösung verwendet.

0.1693 g Sbst.: 0.4462 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.1819 g Sbst. verbrauchten 13.40 cem 1/10 n. NaOH.

C₁₆H₁₀O₄. Ber. C 72.18, H 3.76, 2NaOH 30.07.

Gef. » 71.88, » 3.61, » 29.47.

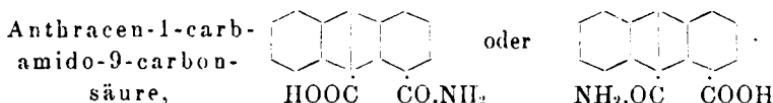
Mit Methylsulfat in alkalischer Lösung erhält man den Methylester. Schmp. 149°.

0.1750 g Sbst.: 0.4719 g CO₂, 0.0748 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₄. Ber. C 73.47, H 4.76.

Gef. » 73.54, » 4.79.

Das Anthracen-1,9-dicarbonsäure-anhydrid geht beim Kochen mit Ammoniak in das Anthracen-1,9-dicarbonsäure-imid über.



Nach der Umlagerung des Aceanthrenchinon-oxims mittels Salzsäure enthält die Sodalösung diese Säure. Die Alkalilösung zeigt eine schöne himmelblaue Fluoreszenz. Mit schwefliger Säure fällt sie unverändert aus. Die freie Säure konnte nicht analysiert werden, da sie beim Trocknen sofort Wasser verliert, dagegen wurde ihr Natriumsalz und Silbersalz analysiert.

Die mit schwefliger Säure gefällte Aminosäure wurde in Soda gelöst, filtriert und eingeengt, wobei das Natriumsalz auskristallisiert.

0.1398 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.0359 g Na₂SO₄.

C₁₆H₁₀O₃NNa. Ber. Na 8.02. Gef. Na 8.32.

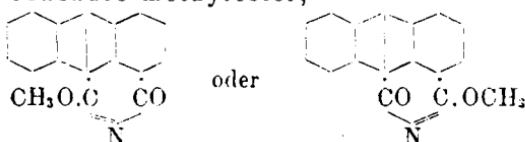
Das Silbersalz wurde aus dem Natriumsalz durch Umsetzung mit Silbernitrat erhalten. Die ammonikalische Lösung des Silbersalzes fluoresciert schön himmelblau.

0.1812 g Sbst.: 0.3414 g CO₂, 0.0443 g H₂O. — 0.1739 g Sbst.: 6.10 cem N (18°, 756.8 mm). — 0.1556 g Sbst.: 0.0452 g AgCl.

C₁₆H₁₀O₃NaAg. Ber. C 51.61, H 2.68, N 3.76, Ag 29.03.

Gef. » 51.38, » 2.74, » 4.05, » 29.05.

Bei dem Versuch, durch Methylsulfat in alkalischer Lösung Anthracen-1-carbamido-9-carbonsäure zu verestern, erhält man durch sofortige innere Anhydrisierung den Anthracen-1,9-anhydro-carbamido-carbonsäure-methylester,



vom Schmp. 170—171°.

0.1665 g Sbst.: 0.4781 g CO₂, 0.0653 g H₂O. — 0.1722 g Sbst.: 7.90 ccm N (17°, 771.2 mm).

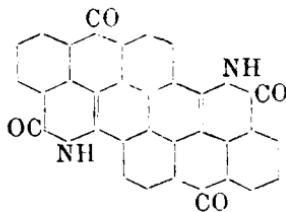
C₁₇H₁₁O₂N. Ber. C 78.23, H 4.21, N 5.36.
Gef. » 78.31, » 4.39, » 5.42.

Umlagerung des Aceanthrenchinon-oxims mittels konzentrierter Schwefelsäure.

1 Tl. Aceanthrenchinonoxim wurde mit 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade 1/4—1/2 Stunde lang erwärmt. Die braune Lösung wird nach kurzer Zeit in kirschrot. Die erkaltete Lösung wird in Wasser gegossen, wodurch Anthracen-1,9-dicarbonsäure-imid ausfällt, das man so in quantitativer Ausbeute gewinnt.

Das so leicht herstellbare Anthracen-dicarbonsäure-imid lässt sich mittels der Kalischmelze in einen sehr schönen, grünen Küpenfarbstoff überführen. Ich werde diesen Farbstoff als Aceanthren-Grün bezeichnen. Er löst sich mit Hydrosulfit zu einer schönen, kirschroten Küpe, in welcher sich Baumwolle rotviolett färbt, welche Farbe an der Luft in ein prachtvolles, sattes Grün übergeht.

Der Farbstoff hat die Zusammensetzung C₃₂H₁₂O₄N₂. Offenbar geht bei seiner Bildung eine Kondensation mehrerer Moleküle vor sich, wobei vielleicht an einen indanthren-(flavanthren-)artigen Zusammenschluß zweier Moleküle gedacht werden kann, etwa:



Zur Darstellung wird 1 Tl. Anthracen-1,9-dicarbonsäure-imid im Ölbad mit etwa 5 Tln. Alkalihydroxyd und etwas Wasser auf 200—230° kürzere oder längere Zeit bis zur beendeten Farbstoffbildung erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst, das Alkali teilweise neutralisiert und Luft eingeleitet, wobei der Farbstoff in hübschen grünen Flocken ausfällt.

0.1682 g Sbst.: 0.4842 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.1759 g Sbst.: 0.5065 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.1533 g Sbst.: 7.60 ccm N (18.5°, 761.4 mm).

C₃₂H₁₂O₄N₂. Ber. C 78.69, H 2.46, N 5.74.
Gef. » 78.51, 78.53, » 3.28, 2.99, » 5.75.

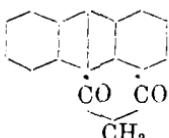
Der Farbstoff ist in den meisten organischen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich.

Ähnliche Farbstoffe erhält man in analoger Weise aus halogen-substituierten Aceanthrenchinen.

An die Untersuchungen Liebermanns über die Kondensation von Oxalylchlorid mit mehrkernigen Kohlenwasserstoffen anknüpfend,

habe ich Versuche angestellt, Anthracen mit Malonylchlorid zu kondensieren. Versuche dieser Art haben zwar schon M. Freud und K. Fleischer¹⁾ ausgeführt, aber mit Diäthyl-malonylchlorid. Hierbei greift der Diäthyl-malonyl-Rest in den Anthracenkern bei 1.2 oder 2.3 ein²⁾, wie die oben genannten Forscher durch Oxydation bewiesen haben. Da das Oxalylchlorid mit Anthracen in die 1.9-Stellung eintritt, nahm ich an, daß das Malonylchlorid sich analog verhalten würde. Der Versuch bestätigte diese Annahme. Bei der Darstellung wurde genau das Verfahren eingehalten, welches Liebermann und Zsuffa für Oxalylchlorid und Anthracen angeben.

Das erhaltene Kondensationsprodukt ist Anthracen-1.9-indandion,



welches der Reaktionsmasse, nach der üblichen Vorbereitung mit Salzsäure, durch Digerieren mit Sodalösung entzogen wird, in die es in der Form des Alkalosalzes übergeht.

Das Anthracen-indandion wird weiter durch Kochen mit Natriumbisulfit gereinigt, in welchem es sich, entsprechend seinem Chinon-Charakter, beim Kochen löst. Aus dieser Lösung durch Ansäuern gefällt, wird es noch durch vorsichtiges Ausspritzen aus Eisessig mit Wasser gereinigt.

Man erhält es so als bordeauxrotes Pulver, welches sich bei 250° schwärzt und gegen 280° unter Zersetzung schmilzt.

0.1735 g Sbst.: 0.5257 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

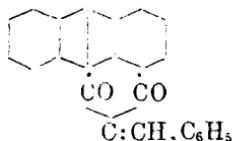
C₁₇H₁₀O₂. Ber. C 82.92, H 4.06.

Gef. » 82.64, » 4.22.

Anthracen-indandion löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schön carminroter Farbe und starker Fluorescenz.

Das Natriumsalz krystallisiert in kleinen, roten, glänzenden Blättchen.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Sodalösung ergab Anthrachinon-1-carbonsäure, die des weiteren durch ihren Methyl-ester identifiziert wurde.



Benzyliden-anthracen-1.9-indandion,

Um die Eigenschaften der neu eingetretenen reaktionsfähigen Gruppe .CO.CH₂.CO. im Anthracenkern nachzuweisen, wurde noch

¹⁾ A. 373, 291 [1910].

²⁾ l. c.

ein Derivat dargestellt, welches für das Vorhandensein des Methylenrestes charakteristisch ist.

Man erwärmt äquivalente Mengen Indandion und Benzaldehyd im Ölbadet etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 180°. Man extrahiert mit Benzol und fällt mit Alkohol, wodurch das Kondensationsprodukt als braunrotes Pulver erhalten wird. In konzentrierter Schwefelsäure ist es mit rotvioletter Farbe löslich. Ein Schmelzpunkt wurde nicht beobachtet, bei 290° färbte es sich unter Zersetzung tiefschwarz.

0.1581 g Sbst.: 0.4993 g CO₂, 0.0607 g H₂O.

C₂₄H₁₄O₂. Ber. C 86.23, H 4.19.

Gef. > 86.13, > 4.30.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

266. Georg Mühle: Über Ricin-stearolsäure.

(Eingegangen am 6. Juni 1913.)

Für Säuren mit dreifacher Kohlenstoffbindung haben Liebermann und Sachse¹⁾, und daran anschließend Bruck²⁾, allgemein gezeigt, daß sie durch Jod in Dijodide überführbar sind. Die von Liebermann angewandte Methode, das in Schwefelkohlenstoff gelöste Jod-Säure-Gemisch unter Zusatz von etwas Eisenjodür zu belichten, erfordert aber infolge zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit zu viel Zeit und führt schwer zur Gewinnung größerer Mengen der Dijodide. Neuerdings haben nun Arnaud und Posternak³⁾ ein besseres Verfahren angegeben, um Jod leicht und rasch an Behenolsäure und Stearolsäure zu addieren, indem sie die Lösung dieser Säure in der 2—3-fachen Menge Eisessig mit der berechneten Menge Jod kurze Zeit warm digerieren.

Nachdem Goldsobel⁴⁾ vor längerer Zeit im diesseitigen Laboratorium die Konstitutionsformel der Ricinstearolsäure zu



festgestellt hat, veranlaßte mich Herr Geheimrat C. Liebermann, die noch fehlende Bestätigung der dreifachen Bindung mittels des noch nicht dargestellten Dijod-Additionsproduktes zu versuchen. Im Folgenden ist das so erhaltene Ricinstearolsäure-dijodid sowie einige Derivate der Ricinstearolsäure beschrieben.

¹⁾ B. 24, 2588 und 4112 [1891]. ²⁾ B. 24, 4118 [1891].

³⁾ C. r. 149, 220 [1909]. ⁴⁾ B. 27, 3121 [1894].