

mung des Molekulargewichtes¹⁾ wieder aufzunehmen. Die so gefundenen Werte haben allerdings bisher kein eindeutiges Ergebnis gezeigt, so daß wir sie hier nur anführen, ohne sie näher zu kommentieren.

1. Lichtpolymerer Zimtsäure-allylester in 33.0 g Chloroform²⁾ gelöst:
I. 0.1152 g Sbst.: $t-t' = 0.016^\circ$. — II. 0.2219 g Sbst.: $t-t' = 0.028^\circ$. —
III. 0.3139 g Sbst.: $t-t' = 0.038^\circ$. — IV. 0.4112 g Sbst.: $t-t' = 0.049^\circ$.

Gef. M I. 847, II. 1003, III. 971, IV. 987.

2. Lichtpolymerer Zimtsäure-allylester in 28.1 g Chloroform gelöst:
I. 0.1192 g Sbst.: $t-t' = 0.023^\circ$. — II. 0.2317 g Sbst.: $t-t' = 0.047^\circ$. —
III. 0.3403 g Sbst.: $t-t' = 0.072^\circ$. — IV. 0.4516 g Sbst.: $t-t' = 0.083^\circ$.

Gef. M I. 719, II. 684, III. 656, IV. 755.

1. Lichtpolymerer Zimtsäure-methylester in 22.5 g Chloroform gelöst:
0.2804 g Sbst.: $t-t' = 0.048^\circ$.

Gef. M 828.

2. Lichtpolymerer Zimtsäure-methylester in 28.4 g Chloroform gelöst:
I. 0.1318 g Sbst.: $t-t' = 0.030^\circ$. — II. 0.2598 g Sbst.: $t-t' = 0.076^\circ$. —
III. 0.3920 g Sbst.: $t-t' = 0.076^\circ$. — IV. 0.5233 g Sbst.: $t-t' = 0.076^\circ$.

Gef. M I. 603, II. 469, III. 708, IV. 945.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.

203. C. Liebermann, M. Kardos und G. Mühle:

Über die Einwirkung des Oxalylchlorides auf Bianthryl.

(Eingegangen am 24. August 1915.)

Die glatte Bildung des durch seine schönen Abkömmlinge gekennzeichneten Aceanthrenchinons³⁾ neben *meso*-Anthrooesäure bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf Anthracen in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid veranlaßte uns, das Verhalten des Bianthryls⁴⁾ unter den entsprechenden Bedingungen zu studieren. Es zeigte sich, daß die die beiden Anthracenreste verknüpfende *meso*-Kohlenstoffbindung im Bianthryl der Einwirkung des Oxalylchlorides

¹⁾ Die Bestimmungen wurden gemäß den Erfahrungen ausgeführt, wie sie E. Beckmann speziell für Chloroform als Lösungsmittel angegeben hat.

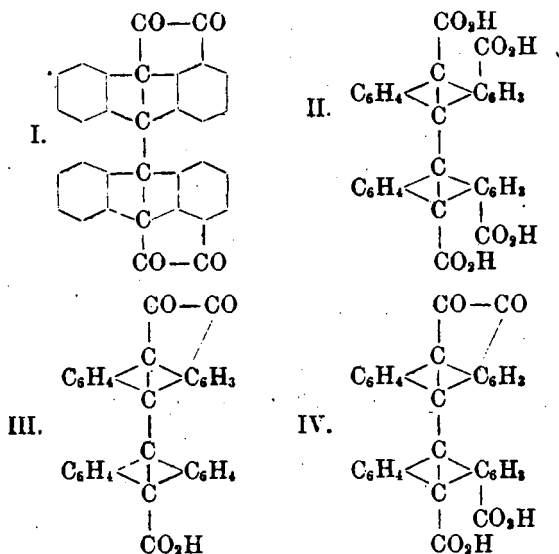
²⁾ Die Konstante für Chloroform wurde mit reinem Campher zu 39.0 bestimmt.

³⁾ C. Liebermann und M. Zsuffa, B. 44, 208, 852 [1911]; M. Kardos, B. 46, 2036 [1913].

⁴⁾ Schulze, B. 18, 3035 [1885]; C. Liebermann und A. Gimbel, B. 20, 1855 [1887].

standhält, was nach der bei der Reduktion ¹⁾ und besonders bei der Bromierung in Schwefelkohlenstofflösung ²⁾ beobachteten Aufspaltung zu Anthracenderivaten nicht ohne weiteres zu erwarten war.

Bei der Reaktion entsteht in überwiegender Menge ein Bisanthrylacedichinon (I.) neben einem Gemisch von drei Säuren, deren Basizität von einer bis zu vier Carboxylgruppen ansteigt. Sie konnten durch die verschiedene Löslichkeit der freien Säuren in Eisessig und ihrer Calciumsalze in Wasser getrennt werden. Die vierbasische Säure erwies sich als eine Bisanthryl-tetracarbonsäure (II.), während sich die beiden anderen in eine Bisanthrylacechinon-monocarbonsäure (III.) und -dicarbonsäure (IV.) zerlegen ließen.



Die so erhaltenen Verbindungen erwiesen sich durchweg tiefer gefärbt als die analogen Anthracenderivate; die Bisanthryl-tetracarbonsäure zeigt gegenüber der gelben Anthrooesäure einen deutlichen Stich ins Orange, während sich im Bisanthrylacedichinon das Orange des Aceanthrenchinons zu einem prächtigen Hochrot vertieft hat. Die Bisanthrylacechinon-mono- und -dicarbonsäure weisen eine durch die Chinongruppe bedingte ziegelrote bzw. schokoladebraune Farbe auf.

¹⁾ Sachse, B. 21, 2512 [1888].

²⁾ Sachse, B. 21, 1185, 2512 [1888].

Experimenteller Teil.

Das zu den Versuchen benötigte Bianthryl wurde durch Reduktion von Anthracen mit Zinn und Salzsäure-haltigem Eisessig¹⁾ in guter Ausbeute erhalten. Es erwies sich als frei von Anthracen und Anthranol. Die Analyse der reinen Substanz sowohl wie die einer Durchschnittsprobe hatte die richtigen Zahlen und in Summa 100% ergeben.

Bianthryl wurde unter den beim Anthracen²⁾ ermittelten Bedingungen mit Oxalylchlorid in Reaktion gebracht. Nur erwies es sich als notwendig, die Menge des angewandten Oxalylchlorides wie auch des Aluminiumchlorides zu erhöhen, um die Gesamtmenge des Bianthryls mit Erfolg umsetzen zu können.

In einem mit mechanischem Rührwerk, Quecksilberschluß und Kühler versehenem Rundkolben wurden 5 g fein zerriebenes Bianthryl mit 35 ccm Schwefelkohlenstoff und 20 g Oxalylchlorid unter guter Eiskühlung vermischt und 4 g gepulvertes Aluminiumchlorid zugefügt. Nach zweistündigem Rühren wurden weitere 3.5 g Aluminiumchlorid und 35 ccm Schwefelkohlenstoff zugesetzt, längere Zeit gerührt und dann über Nacht stehen gelassen. Das schwarze Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser zersetzt und nach dem Verjagen des Schwefelkohlenstoffs mit kochender verdünnter Salzsäure behandelt. Die Masse hatte dann eine braunrote Farbe angenommen und erwies sich so gut wie aschefrei. Sie wurde mit etwa 400 ccm 5-prozentiger Sodalösung gut ausgekocht und dann zur Isolierung des entstandenen Chinons mit einer Mischung von 200 ccm konzentrierter Bisulfitlösung und 2 l Wasser zweimal heiß ausgezogen, wobei fast alles in Lösung geht. Beim Ansäuern der heißen filtrierten Bisulfitlösung mit Schwefelsäure fiel das Chinon in rotbraunen Flocken, verunreinigt durch etwas Bianthrylcarbonsäure, nieder. Es wurde nach dem Trocknen mit Benzol erschöpfend extrahiert und so von der anhängenden Carbonsäure zum größten Teile befreit. Die letzten Spuren Säure konnten durch kochende Sodalösung entfernt werden.

Die entstandenen Bianthrylcarbonsäuren finden sich in den Auskochungen mit Sodalösung. Sie wurden beim Ansäuern als gelbbraune Flocken erhalten.

Bisanthrylacedichinon (10.10'-Bisaceanthrenchinon),
 $C_{28}H_{14}(CO)_4$.

Das über seine Bisulfitverbindung gereinigte Dichinon (3.1 g) wurde in viel heißem Benzol gelöst. Beim Einengen kommt es als

¹⁾ l. c.

²⁾ B. 44, 208 [1911].

prächtig hochrotes, krystallinisches Pulver heraus, welches dem Aceanthrenchinon äußerlich sehr ähnlich ist. Es unterscheidet sich aber von diesem (Schmp. 267°) durch seinen über 350° liegenden Schmelzpunkt, sowie durch die außerordentlich verminderte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, außer in Chloroform, welches recht leicht löst. In konzentrierter Schwefelsäure ist es wie Aceanthrenchinon mit rein grüner Farbe löslich. Bisanthrylacedichinon ist kein Küpenfarbstoff.

I. 0.1668 g Sbst.: 0.5058 g CO₂, 0.0543 g H₂O. — II. 0.1773 g Sbst.: 0.5350 g CO₂, 0.0613 g H₂O. — 0.2033 g Sbst.: in 14.137 g Phenol: $t - t' = 0.234^{\circ}$.

C₃₃H₁₄O₄. Ber. C 83.11, H 3.03. M 462.

Gef. I. > 82.70, II. 82.28, > I. 3.64, II. 3.86. > 436.

Für Analyse II war die Substanz durch Umlösen aus Pyridin vorbereitet worden. Die Verbindung ist, wie auch die weiter unten beschriebenen, sehr schwer verbrennlich und gibt deshalb leicht zu niedrige Kohlenstoffzahlen.

Vom Bisanthrylacedichinon wurde ein gelbes Oxim und ein dunkelrotes Phenylhydrazon erhalten, doch konnten diese Derivate noch nicht in eine für die Analyse geeignete Form gebracht werden.

Bisanthryl-tetracarbonsäure (Dianthryl-tetracarbonsäure),
C₃₈H₁₄(CO₂H)₄.

Da diese Säure ein in Wasser leicht lösliches Calciumsalz bildet, so läßt sie sich auf diesem Wege von den bei der Oxalylchloridkondensation nebenher gebildeten Di- und Monocarbonsäuren, deren Calciumsalze wasserunlöslich sind, trennen.

Die beim Ansäuern der wäßrigen Sodauszüge (s. o.) erhaltene gelbbraune Fällung (1.5 g) wurde in noch feuchtem Zustande mit in reichlich Wasser suspendiertem Calciumcarbonat mehrere Male in der Hitze behandelt. Das erhaltene lösliche Calciumsalz gab beim Zersetzen einen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen aus siedendem Eisessig umgeschieden und so als feines Pulver von oranger Farbe erhalten wurde.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet. Es zeigte sich, daß sie bereits bei dieser Temperatur unter Anhydridbildung Wasser verliert, weshalb anfänglich stets zu hohe Kohlenstoffzahlen gefunden wurden. Wir haben nun nach kurzem Trocknen bei 100° den Wasserverlust bestimmt, welchen die Säure durch anhaltendes Erhitzen auf 160° erleidet.

0.1840 g Sbst. verloren 0.0060 g H₂O.

C₃₂H₁₄O₈. Ber. H₂O 3.39. Gef. H₂O 3.25.

Das so erhaltene Monoanhydrid gab dann annähernd stimmende Zahlen.

0.1703 g Sbst.: 0.4643 g CO_2 , 0.0554 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{O}_7$. Ber. C 75.00, H 3.12.

Gef. » 74.35, » 3.64.

Die Bisanthryl-tetracarbonsäure zeigt beim Verschmelzen mit Resorcin (ohne Zinkchlorid) keine Fluoresceinbildung.

Das Calciumsalz wurde durch Digerieren der Säure mit in Wasser suspendiertem Calciumcarbonat hergestellt. Es fällt beim Zusatz von Alkohol in hellgelben Flocken aus, welche mit Alkohol und Äther trocken gewaschen wurden.

0.1688 g Sbst.: 0.0689 g CaSO_4 .

$\text{C}_{32}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Ca}_2$. Ber. Ca 12.39. Gef. Ca 12.00.

Der beim Behandeln des Säuregemisches mit wäßriger Calciumcarbonat-Aufschlemmung verbleibende Rückstand erwies sich als ein Gemisch der Calciumsalze zweier Säuren, die auf die folgende Weise getrennt werden konnten. Extrahiert man das Gemenge der aus ihren Calciumsalzen freigemachten Säuren erschöpfend mit siedendem Eisessig, so geht eine

Bisanthrylacechinon-monocarbonsäure, $\text{C}_{28}\text{H}_{16}(\text{CO})_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, in Lösung. Beim Erkalten kommt sie als schön ziegelrotes Pulver heraus. Die Säure wurde durch mehrfaches Umlösen aus Eisessig rein erhalten.

0.1801 g Sbst.: 0.5416 g CO_2 , 0.0627 g H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 82.30, H 3.54.

Gef. » 82.01, » 3.87.

Calciumsalz: 0.2007 g Sbst.: 0.0301 g CaSO_4 .

$(\text{C}_{31}\text{H}_{15}\text{O}_4)_2\text{Ca}$. Ber. Ca 4.24. Gef. Ca 4.41.

Bisanthrylacechinon-dicarbonsäure, $\text{C}_{28}\text{H}_{14}(\text{CO})_2\cdot(\text{CO}_2\text{H})_2$.

Der in Eisessig unlösliche Rückstand von der Extraktion der Bisanthrylacechinon-monocarbonsäure konnte durch Lösen in Pyridin und Fällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt werden. Es wurde eine Dicarbonsäure in hellbraunen Flocken erhalten, welche nach dem Trocknen zu einem schokoladebraunen Pulver zusammengingen. Infolge seiner äußersten Schwerverbrennlichkeit hat die Elementaranalyse nur schlecht stimmende Zahlen ergeben.

0.1779 g Sbst.: 0.5109 g CO_2 , 0.0623 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 77.41, H 3.22.

Gef. » 78.31, » 3.90.

Die Substanz enthält gewiß noch etwas Monocarbonsäure.
Calciumsalz: 0.1721 g Sbst.: 0.0415 g CaSO_4 .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_6$ Ca. Ber. Ca 7.49. Gef. Ca 7.09.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.

204. C. Liebermann und G. Mühle: Über Azafrin (III.)¹⁾.

(Eingegangen am 24. August 1915.)

In der letzten Mitteilung über Azafrin²⁾ ist eine Reihe tiefgefärbter Verbindungen beschrieben worden, welche der in Eisessig oder Chloroform gelöste Farbstoff bei der Einwirkung starker mineralischer und organischer Säuren liefert. Obgleich die entstandenen Produkte mit Ausnahme der Überchlorsäure-Verbindung, welche in Nadelchen krystallisiert, nur als amorphe, wenig beständige Fällungen erhalten werden konnten, so erlaubte doch das aus ihnen gewonnene analytische Material im Zusammenhange mit den bei der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung des Azafrins selbst gefundenen Zahlen, für seine empirische Zusammensetzung einen bestimmten Ausdruck zu geben ($\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{O}_5$). Diese Formel wurde noch gestützt durch den Befund, daß Azafrin bei der erschöpfenden Methylierung ein gut krystallisierendes Methylazafrin $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_5$ gibt, welches mit starken Säuren eine der obigen parallele Verbindungsreihe bildet.

Trotz der Ausdehnung der Ergebnisse haben wir nicht verkannt, daß diese salzartigen Verbindungen infolge ihrer Unbeständigkeit und ihres amorphen Zustandes nur eine begrenzte Sicherheit für die Feststellung der genauen Formel und Molekulargröße des Azafrins bieten konnten. Wir glaubten es deshalb als einen Fortschritt begrüßen zu können, als es uns gelang, das Azafrin durch Addition von Jod in kalter benzolischer Lösung in ein Jodid überzuführen, welches prächtig krystallisierte und sich als sehr beständig erwies. Leider hat die Analyse desselben bisher zu keinem eindeutigen Ergebnisse geführt, da für die angenommene Formel des Azafrins die gefundenen Zahlen zwischen den für eine Aufnahme von drei und vier Atomen Jod berechneten liegen.

¹⁾ Infolge des ganz unerwarteten Hinscheidens von Hrn. Geheimrat Liebermann zu Weihnachten vorigen Jahres war ich gezwungen, die im guten Gange befindliche Arbeit abubrechen und die vorliegenden Ergebnisse zu veröffentlichen, ohne daß ein endgültiger Abschluß gewonnen worden ist.
Mühle.

²⁾ C. Liebermann und W. Schiller, B. 46, 1973 [1913].