

Bemerkenswert ist es, daß es uns nicht möglich war, im Basengemisch irgend eine Spur von Chinolin aufzufinden.

Wir haben es selbstverständlich nicht unterlassen, denselben Versuch unter ganz ähnlichen Bedingungen, aber ohne Zusatz von Methylal, zu wiederholen. Wir erhielten fast ausschließlich primäre und sekundäre Amine und keine der oben beschriebenen tertiären Basen.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

39. Alfred Schaarschmidt: Über die Einführung von Säureradikalen in die seitlichen Benzolringe des Anthracens.

Darstellung von 1-Oxy-2-anthracoyl-*o'*-benzoesäure.

(Experimentell z. T. mitbearbeitet von A. Reh.)

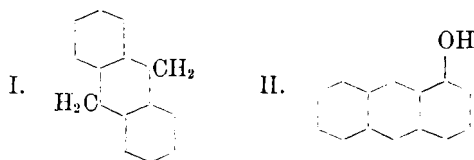
[Aus dem Technisch-chemischen Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 29. November 1915.)

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung über Benzoyl-anthrachinone¹⁾ wurde bereits des näheren ausgeführt, daß man bei der Einführung von Säureresten in das Anthracenmolekül infolge der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome des mittleren Benzolringes im Anthracen stets zu *meso*-Derivaten gelangt.

Es wurde nun untersucht, ob es nicht möglich sei, die Reaktionsfähigkeit der *meso*-Stellungen soweit zu dämpfen, daß auch Säurereste in die beiden seitlichen Benzol-Reste würden eintreten können. Zu diesem Behufe wurden zwei Wege eingeschlagen:

1. Das Anthracen wurde in *meso*-Dihydro-anthracen durch Reduktion übergeführt und dieses letztere unter sehr milden Bedingungen mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid gekuppelt. Es ist zu erwarten, daß unter diesen Umständen das Dihydro-anthracen als eine Art substituiertes *o*-Xylol (vergl. folgende Formel I) reagiert



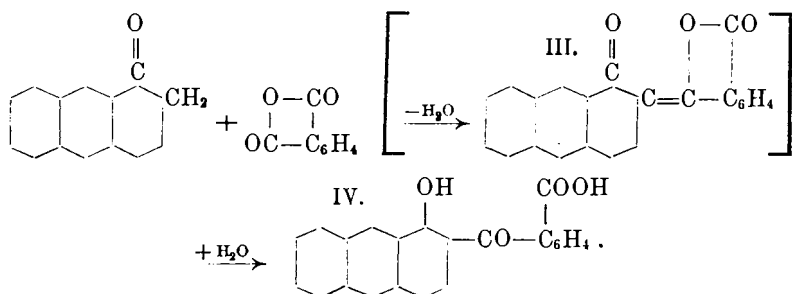
und der Säurerest in *ortho*-Stellung zu den beiden Methylenresten eintritt. Aus den bisher angestellten Versuchen ergab sich, daß hier

¹⁾ B. 48, 831 [1915]: A. Schaarschmidt, Über Benzoyl-anthrachinone.

offenbar unter intermediärer Regeneration des Anthracens der Säurerest vorzugsweise in die *meso*-Stellung des Anthracens eintritt.

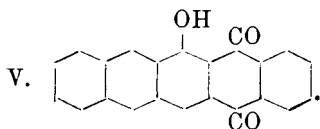
2. Der zweite Weg, der beschritten wurde, ging aus von einem Derivat des Anthracens, und zwar von dem leicht zugänglichen 1-Oxy-anthracen obiger Formel II.

Die orientierende Kraft des Hydroxyls in dieser Verbindung scheint nämlich, nach bekannten Kondensationsreaktionen zu urteilen, weit größer zu sein als die Reaktionsfähigkeit der *meso*-Wasserstoffatome¹⁾. In der Tat gelang es, Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Borsäure als Kondensationsmittel mit 1-Oxy-anthracen zu kuppeln zu einer gelbgefärbten Verbindung der Formel IV:



Das rohe Schmelzprodukt stellt ein rotbraunes Pulver dar. Es wird beim Kochen mit Wasser, zum Entfernen der beigemengten Borsäure, gelb. Dieses gelbe Produkt stellt die Verbindung der Formel IV dar. Diese neue Säure besitzt sowohl in freiem Zustande als auch in Form ihrer Salze ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Besonders schön krystallisiert das Ammoniumsalz; man erhält es aus der heißen wäßrigen Lösung beim Abkühlen in Form prachtvoller goldgelber Krystalle. Mit konzentrierter Schwefelsäure bilden die Säure und ihre Salze intensiv blaue Lösungen, deren Farbe nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, sofort beim Erwärmen in grün übergeht. Auf die Ursache dieses Farbumschlages wird weiter unten näher eingegangen werden.

Die Versuche zur Überführung der gelben Carbonsäure der Formel IV in ein Anthrachinonderivat (vergl. Formel V) durch Wasserabspaltung sind noch nicht abgeschlossen.



¹⁾ Vergl. z. B. D. R.-P. 237199, Kondensation von Isatinchlorid mit 1-Oxy-anthracen (Bayer).

Bei den Versuchen, den Körper zu acetylieren und dann den Anthracenrest zu Anthrachinon zu oxydieren, wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß gar kein Acetylderivat entsteht, sondern eine rote Verbindung, deren Zusammensetzung ihren Eigenschaften zufolge der Formel III entspricht. Man hat es demnach mit dem Lacton eines *o*-Chinons zu tun.

Die nähere Untersuchung dieses Körpers führte auch zur Aufklärung der Ursachen des Farbumschlages, den die Lösungen der neuen Säure der Formel IV sowie ihrer Salze in Schwefelsäure erleiden. Wie bereits erwähnt, färben sich diese anfangs blauen Lösungen nach kurzer Zeit grün. Als nun diese grüne Lösung näher untersucht wurde, stellte sich heraus, daß ein roter Körper entstanden war, der die gleichen Eigenschaften besitzt, wie das bei der Behandlung der freien Säure mit Acetylierungsmitteln erhaltene Produkt. Die Lösungen beider Körper in Schwefelsäure sind grün. Beide sind in Alkalien unlöslich und beiden fehlt die Fähigkeit zur Küpenbildung. Diesem letzteren Verhalten zufolge darf wohl die Formulierung dieses roten Körpers als Anthrachinonderivat der Formel V, die die gleiche prozentuale Zusammensetzung wie das Lacton verlangt, als ausgeschlossen gelten. Gegen diese Anthrachinon-Formulierung spricht auch das Verhalten, welches die grünen Lösungen beider Körper bei der Verdünnung mit Wasser zeigen. Verdünnt man nämlich so, daß Erwärmung eintritt, so wird der rote Körper wieder durch die heiße verdünnte Schwefelsäure verseift und man erhält das Ausgangsmaterial, also die freie Säure der Formel IV, zurück.

Wie erwähnt, wandelt sich auch das rohe, rotgefärbte Schmelzprodukt beim Kochen mit Wasser in die gelbe Säure um; es ist daher sehr wahrscheinlich, daß bei der Kondensation des 1-Oxy-anthracens mit dem Phthalsäureanhydrid auch hier das *o*-Chinon der Formel III oder aber ein ähnlich zusammengesetzter Borsäureester desselben *o*-Chinons als Zwischenprodukt auftritt.

Experimenteller Teil.

1. Kondensation von 1-Oxy-anthracen mit Phthalsäureanhydrid.

45 g Phthalsäureanhydrid, 150 g Borsäure und 60 g 1-Oxy-anthracen werden in der Kugelmühle zu einem staubfeinen gleichmäßigen Pulver vermahlen und dann in einem Kolben im Ölbad unter Rühren mit dem Thermometer rasch erhitzt. Die Mischung beginnt bei 195–200° dünnflüssig zu werden und erstarrt nach kurzfristigem Rühren bei dieser Temperatur zu einer festen Masse. Man nimmt jetzt aus dem Ölbad heraus und läßt erkalten. Die erhaltene braunrote Masse wird

gut gepulvert und mit Wasser in der Kugelmühle vermahlen, wobei sich das braunrote Pulver in ein bräunlich-gelbes Produkt umwandelt. Dieses letztere wurde mit insgesamt 4 l Wasser aufgekocht und nach dem Filtrieren und Waschen mit heißem Wasser mit ca. 5 l Wasser enthaltend 100 ccm konzentriertes Ammoniak, aufgekocht und filtriert. Aus dem Filtrat fällt in der Kälte das Ammoniumsalz des Kondensationsproduktes in prächtigen goldgelben Kryställchen aus, während auf dem Filter ein großer Teil des Ammoniumsalzes sich ausgeschieden hatte. Es wurde daher die gesamte Ausbeute an Kondensationsprodukt in das leichter lösliche Natriumsalz übergeführt und zu diesem Behufe der auf dem Filter befindliche Teil des Ammoniumsalzes nach dem Erkalten durch Dekantieren mit kaltem Wasser von den Verunreinigungen getrennt, was sehr leicht zu bewerkstelligen war, da die Krystalle schwer sind und sich leicht am Boden des Dekantiergefäßes ansammeln. Danach wurden die Krystalle mit dem Filtrat, aus dem sich auch die Hauptmenge des Ammoniumsalzes ausgeschieden hatte, vereinigt und nach Auffüllen mit Wasser auf 7 l mit 25 g Soda aufgekocht und heiß filtriert. Aus dem heiß mit verdünnter Salzsäure gefällten Filtrate erhält man die freie Säure als gelben Niederschlag, der abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen wurde. Ausbeute 28 g. Beim Umkrystallisieren aus Xylol erhält man die Säure in Form bräunlich-gelber Kryställchen. Die Lösung in H_2SO_4 ist intensiv blau. Die Lösungsfarbe schlägt nach kurzer Zeit in grün um. Beim Eingießen der Lösung in Wasser fällt ein braunroter Niederschlag, über dessen Identität weiter unten Näheres mitgeteilt ist. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 221° . Aus Eisessig erhält man schöne, lange, gelbe Nadeln.

0.1060 g Subst.: 0.2987 g CO_2 , 0.0429 g H_2O .

$C_{22}H_{14}O_4$. Ber. C 77.14, H 4.13.

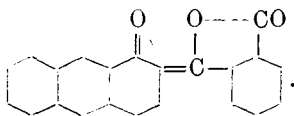
Gef. » 76.85, » 4.52.

Das Ammoniumsalz ist wie erwähnt in kaltem Wasser sehr wenig löslich. Es läßt sich aus heißem Wasser sehr leicht umkrystallisieren und bildet dann goldglänzende Kryställchen:

0.1172 g Subst.: 3.7 ccm Stickgas (21.5° , 759.5 mm).

$C_{22}H_{17}O_4N$. Ber. N 3.91. Gef. N 3.86.

2. Anhydroverbindung des Kondensationsproduktes aus 1-Oxy-anthracen und Phthalsäure-anhydrid:



Bei dem Versuche, eine Acetylverbindung der oben beschriebenen gelben Säure darzustellen, wurde beobachtet, daß sich ein roter

schwer löslicher Körper erhalten ließ, wenn man die Acetylierung in Eisessig und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat ausführte. Dieser rote Körper entstand nicht, wenn das Natriumacetat weggelassen wurde. In sehr reinem und krystallisiertem Zustande habe ich dann dieses rote Produkt bei der Acetylierung in Xylol mit Essigsäureanhydrid erhalten. Das rote Produkt entsteht also in Xylol mit Essigsäureanhydrid auch ohne Zusatz von Natriumacetat. Der Farbvertiefung und Analyse zufolge hat man es hier nicht mit einer Acetylverbindung zu tun, sondern mit einer Anhydroverbindung der Säure. Das rote Produkt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr blau, sondern grün. Das gleiche Produkt entsteht auch beim Stehen der konzentrierten, schwefelsauren Lösung der Säure. Die blaue Farbe der Lösung geht bald in grün, der Lösungsfarbe der Anhydroverbindung, über, und beim Eingießen in Wasser entsteht ein roter Niederschlag, der mit der Anhydroverbindung identisch ist. Gießt man umgekehrt langsam Wasser zur schwefelsauren Lösung, so fällt die gelbe Säure wieder aus, es tritt also in der verdünnten warmen Schwefelsäure wieder Verseifung ein. Dagegen kann man die konzentriert schwefelsaure Lösung erwärmen, ohne daß Verseifung eintritt.

1.7 g der gelben Säure werden mit 0.5 g Essigsäureanhydrid und 0.5 g Natriumacetat in 50 ccm Xylol zum Sieden erhitzt. Es tritt schon beim Aufsieden Rotfärbung der Masse ein und nach 5 Min. langem Sieden wurde filtriert und der Krystallisation überlassen. Man erhielt schöne braunrote Blättchen, die bei 241° zu sintern beginnen und bei 246° schmelzen. Die Lösung in Schwefelsäure ist grün. Das Produkt ist unlöslich in Natronlauge, auch bei Zusatz von Natriumhydrosulfit, dadurch wird erwiesen, daß kein Hydroxyl mehr vorhanden, aber auch kein Anthrachinon-Ringschluß eingetreten ist.

0.1099 g Sbst.: 0.3287 g CO_2 , 0.0447 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 81.48, H 3.73.

Gef. » 81.57, » 4.55.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.