

Diesen Effekt habe ich auf die Kontaktwirkung des Sauerstoffs gegenüber dem Polymerisationsvorgang zurückgeführt.

Wenn anfangs meine Ansicht bekämpft wurde, so ist sie jetzt von verschiedenen Seiten bestätigt worden<sup>1)</sup>.

Meister<sup>2)</sup>) hat den Trockenprozeß des Holzöls mit der Wage verfolgt und ist zum Resultat gekommen, daß die erste kleine Menge Sauerstoff, welche das Holzöl aufnimmt, den Anstoß zu dem Gelatinerungsprozeß gibt.

Nun ist es bewiesen, daß das Ricinusöl und das Holzöl keine Sonderstellung in der Reihe der fetten Öle einnehmen, und daß alle fetten Öle nichts andres sind, als verschiedene natürliche Mischungen polymerisationsfähiger und nicht polymerisationsfähiger Glycerinester.

Beim experimentellen Teil meiner Versuche bin ich von Hrn. Dr. Stürmer<sup>3)</sup> durch großen Fleiß und Ausdauer wirksam unterstützt worden, wofür ich ihm bestens danke.

---

### 71. Fritz Ullmann und Hans Bincer: Über die 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure.

[Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 2. März 1916; vorgetr. in der Sitzung am 8. Dezember 1913.)

Vor einigen Jahren haben F. Ullmann und van der Schalck<sup>4)</sup> gezeigt, daß die Anthrachinon-1-carbonsäure in vorzüglicher Ausbeute nach der Sandmeyerschen Reaktion aus dem 1-Amino-anthrachinon hergestellt werden kann. Wir versuchten nun diese Methode zur Gewinnung der 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure anzuwenden, um diese Säure zum Aufbau von komplizierteren Anthrachinon-Derivaten zu benutzen. Als Ausgangsmaterial diente uns das 1-Chlor-2-amino-anthrachinon<sup>5)</sup>), das sich aber nur mit einer Ausbeute von 28.5 % über das Chlor-anthrachinon-nitril in die Carbonsäure verwandeln ließ. Die schlechte Ausbeute ist darauf zurückzuführen, daß außer dem

<sup>1)</sup> Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, S. 179.

<sup>2)</sup> Meister, Chem. Rev. 1911, S. 1.

<sup>3)</sup> Dissertation, Karlsruhe 1913.

<sup>4)</sup> B. 44, 128 [1911]; A. 388, 199 [1912].

<sup>5)</sup> D. R.-P. 199758 der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, sowie W. Junghans, A. 399, 319 [1913].

Nitril sich hochschmelzende Nebenprodukte bilden. Da diese Methode nun zur Gewinnung größerer Mengen der Chlor-anthrachinon-carbonsäure nicht geeignet war, so versuchten wir, diese Säure aus dem 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon nach der von F. Ullmann und J. Ch. Dasgupta<sup>1)</sup> vor kurzem angegebenen Methode herzustellen.

Das 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon war zu Beginn unserer Untersuchung in der Literatur noch nicht beschrieben und erst während der Ausführung dieser Arbeit veröffentlichten E. Hepp, R. Uhlenhuth und Fr. Römer<sup>2)</sup> ein Verfahren zur Darstellung dieses Körpers. Als Ausgangsmaterial diente ihnen reines 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon, welches man durch direkte Nitrierung von 2-Methyl-anthrachinon erhält und dessen Konstitution bewiesen ist. Durch Einwirkung von Natriumsulfit wurde daraus die 2-Methyl-anthrachinon-1-sulfosäure und aus dieser, durch Ersatz der Sulfogruppe gegen Chlor, das 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon als gelber, bei 171° schmelzender Körper erhalten.

Da dieser Weg etwas langwierig ist, so versuchten wir, ob es nicht möglich wäre, durch direkte Chlorierung des 2-Methyl-anthrachinons zu dem 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon zu gelangen. Nach den vorhandenen Literaturangaben (D. R.-P. 216715 der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik) entstehen allerdings bei der direkten Chlorierung, des Methylanthrachinons sowohl als auch bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid unter Druck, chlorierte Produkte, die das Chlor in der Seitenkette enthalten. Um so überraschender war die Beobachtung, daß durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf in Nitrobenzol gelöstes 2-Methyl-anthrachinon bei Gegenwart von Jod schon bei Wassertemperatur ein im Kern chloriertes Produkt entsteht.

Dieses Produkt schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren konstant bei 164°, gibt Analysenzahlen, die gut auf die Formel C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl stimmen und wird durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 130° nicht wesentlich verändert. Letzteres spricht dafür, daß das Chlor in den Kern eingetreten ist, da ein in der Seitenkette eingetretenes Halogen bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden müßte.

Dieses von uns durch Chlorierung hergestellte Produkt gab beim Schmelzen mit Kupfer ein Dimethyl-di-anthrachinonyl, das mit dem von R. Scholl<sup>3)</sup> auf anderem Wege erhaltenen 2.2'-Dimethyl-1.1'-di-anthrachinonyl identisch war. Unser Chlorierungsprodukt lieferte ferner bei der Umsetzung mit Toluolsulfamid und nachheriger Verseifung

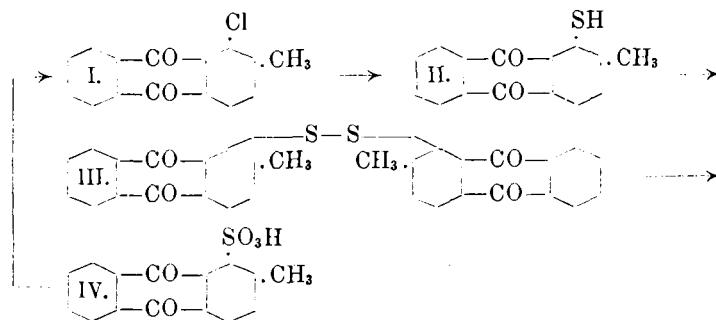
<sup>1)</sup> B. 47, 553 [1914].

<sup>2)</sup> B. 46, 709 [1913].

<sup>3)</sup> B. 40, 1696 [1907].

zum Amin, nach der von F. Ullmann und O. Fodor<sup>1)</sup> angegebenen Methode, das gleiche Amino-methyl-anthrachinon, das durch Reduktion des oben erwähnten 1-Nitro-2-methyl-anthrachinons entsteht; folglich muß ihm notgedrungen auch die gleiche Konstitution zukommen wie dem von Hepp und seinen Mitarbeitern dargestellten Produkt. Es blieb nur noch übrig, die Schmelzpunkts-Differenz des nach den beiden Methoden erhältlichen Chlor-methyl-anthrachinons aufzuklären. Diese Verschiedenheit war auf geringe Verunreinigungen zurückzuführen, die sich durch Umkristallisieren nicht entfernen ließen. Als Beimengung kam vor allem das 2- $\alpha$ -Chlormethyl-anthrachinon in Betracht, und in der Tat konnte aus dem rohen Chlorierungsgemisch durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure die Abspaltung von geringen Mengen von Chlorwasserstoff nachgewiesen werden, und eine quantitative Durchführung des Versuches ergab einen ungefähren Gehalt von 6 % an der isomeren in der Seitenkette chlorierten Verbindung.

Die Reinigung des rohen 1-Chlor-2-methyl-anthrachinons gelang schließlich auf chemischem Wege. Zunächst wurde durch Umsetzung mit alkoholischer Kaliumsulfidlösung das in Wasser lösliche Kaliumsalz des 2-Methyl-1-mercanto-anthrachinons (II.) erhalten und dieses durch Oxydation mit Luft in das von Gattermann<sup>2)</sup> hergestellte 2,2'-Dimethyl-dianthrachinon-1,1'-disulfid (III.) übergeführt. Aus diesem



konnte durch Oxydation mit Salpetersäure die 2-Methyl-anthrachinon-1-sulfosäure (IV.) hergestellt werden, und daraus entstand durch Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor schließlich reines 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon (I.), das in seinem Schmelzpunkt mit dem von Hepp aus Nitro-methyl-anthrachinon dargestellten Produkt völlig übereinstimmte.

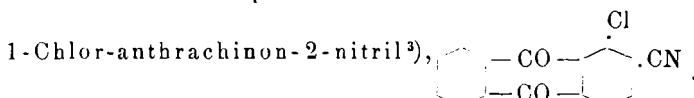
<sup>1)</sup> A. 380, 317 [1911].

<sup>2)</sup> A. 393, 156 [1912].

Für die weiteren Umsetzungen und insbesondere für die Herstellung der Chlor-anthrachinon-carbonsäure war aber das rohe Chlor-methyl-anthrachinon rein genug. Für die Gewinnung dieser Säure erwies sich nach zahlreichen Versuchen die von F. Ullmann und J. Ch. Dasgupta für die Gewinnung der isomeren 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure angewandte Methode am zweckmäßigsten. Es wurde zu diesem Zweck das 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon durch Behandeln mit Brom in das, inzwischen von Hepp auch bereits beschriebene, 1-Chlor-2- $\omega$ -dibrommethyl-anthrachinon verwandelt, dieses mit konzentrierter Schwefelsäure zu dem 1-Chlor-anthrachinon-2-aldehyd verseift und der Aldehyd dann in essigsaurer Lösung mit Natriumbichromat zu der 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure oxydiert. Die Ausbeute an letzterer betrug 79.5 % der Theorie, berechnet auf das in Reaktion genommene Chlor-methyl-anthrachinon.

Durch Umsetzung dieser Säure mit Ammoniak unter Druck entstand die von Scholl<sup>1)</sup> aus 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon bereits dargestellte 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure. Außerordentlich leicht setzt sich die Säure mit aromatischen Aminen um. So entsteht z. B. mit Anilin die 1-Anilino-anthrachinon-2-carbonsäure, die durch Abspaltung von Wasser in das von F. Ullmann und P. Ochsner<sup>2)</sup> beschriebene 2,1-Anthrachinon-acridon übergeht.

#### Experimenteller Teil.



5 g 1-Chlor-2-amino-anthrachinon wurden in 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und nach dem Erkalten mit einer Lösung von 1.5 g Natriumnitrit in 22.5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nunmehr wurde Eis so lange in kleinen Anteilen eingetragen, bis sich ein bleibender gelber Niederschlag des Diazoniumsalzes ausschied. Der Eiszusatz wurde in der Weise geregelt, daß die Temperatur der Diazolösung 50° nicht überstieg. Es wurde noch eine halbe Stunde auf 50° erwärmt, sodann auf 80 g Eis gegossen, mit 5 g Natriumsulfat versetzt und zur vollständigen Abscheidung des Diazosalzes eine Stunde im Eisschrank belassen. Hierauf wurde durch ein Tuchfilter filtriert, mit eiskalter gesättigter Natriumsulfatlösung nach-

<sup>1)</sup> M. 34, 1011 [1913]. <sup>2)</sup> A. 381, 6 [1911].

<sup>3)</sup> In einer inzwischen erschienenen Arbeit: Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone (A. 405, 103 [1914]), hat Schaaarschmidt eine Anzahl Anthrachinon-acridone meist unter Benutzung der von mir angegebenen Methoden hergestellt und dabei vergeblich versucht, das 1-Chlor-anthrachinon-2-nitril in reinem Zustande zu erhalten. Ullmann.

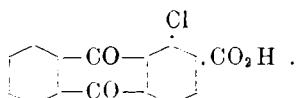
gewaschen und der Niederschlag in 250 ccm Wasser suspendiert. Diese Suspension wurde durch einen Tropftrichter einer auf 90° erhitzten Lösung von 9 g Kupfersulfat und 10 g Kaliumcyanid in 50 ccm Wasser derart zugesetzt, daß die Temperatur nicht unter 80° sank. Unter stürmischer Gasentwicklung schied sich ein bräunlichgelber Niederschlag aus. Zur Beendigung der Reaktion wurde 10 Minuten gekocht, sodann heiß filtriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Zur Entfernung der im Niederschlag enthaltenen, schwer löslichen Kupfersalze wurde wiederholt mit 3-prozentiger Salpetersäure ausgekocht und schließlich gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Das getrocknete Produkt (4.8 g) schmolz bei 224—227°. Es wurde zur weiteren Reinigung zunächst zweimal mit je 50 ccm Toluol ausgekocht, wobei 0.95 g eines bei ca. 350° schmelzenden Nebenproduktes zurückblieben. Das Filtrat, das noch etwas von dem hochschmelzenden Körper enthielt, wurde eingeeigt und der Rest des Toluols mit Wasserdampf abgeblasen. Der Rückstand wurde unter Zuhilfenahme von Tierkohle aus Benzol und Eisessig in der Weise umkristallisiert, daß die zuerst ausfallenden Anteile besonders abfiltriert wurden. Aus den folgenden Fraktionen konnte durch mehrfaches Umlösen das Nitril in Form eines hellgelben Krystallpulvers vom Schmp. 248.5° (korrig.) isoliert werden. Ausbeute 0.87 g (16.7 % der Theorie).

3.412 mg Sbst.: 8.39 mg CO<sub>2</sub>, 0.72 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1765 g Sbst.: 8.1 ccm N (21°, 755 mm). — 0.1801 g Sbst.: 0.0960 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NCl (267.55). Ber. C 67.28, H 2.26, N 5.24, Cl 13.25.  
Gef. » 67.06, » 2.36, » 5.29, » 13.18.

Das 1-Chlor-anthrachinon-2-nitril ist unlöslich in Äther, Alkohol und Ligroin; ziemlich löslich in heißem Eisessig und Benzol, leichter in Toluol. Von Nitrobenzol und Pyridin wird es in der Kälte schwer, in der Hitze hingegen spielend mit gelber Farbe aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotgelber Farbe, beim Erwärmen wird das Nitril zur Carbonsäure verseift.

1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure,



1.34 g reines Nitril wurden mit 9 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 3 ccm Wasser eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten tropfenweise mit Wasser gefällt, nochmals aufgekocht, filtriert und der Rückstand in verdünntem Ammoniak aufgenommen. Die schwach rosa gefärbte, filtrierte Lösung wurde siedend mit verdünnter Salpetersäure gefällt. Die Carbonsäure schied sich in feinen hellgelben Nadeln vom Schmp. 265° aus. Ausbeute 1.36 g (94.8 % d. Th.). Zur Analyse wurde aus der 50—60-fachen Menge Alkohol

umkristallisiert und der Körper in feinen Nadeln erhalten, die bei 272° (korrig.) schmolzen.

0.1536 g Sbst.: 0.3528 g CO<sub>2</sub>, 0.0358 g H<sub>2</sub>O. — 0.1687 g Sbst.: 0.0858 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Cl (286.5). Ber. C 62.83, H 2.46, Cl 12.37.  
Gef. » 62.66, » 2.61, » 12.56.

Die 1-Chor-anthrachinon-2-carbonsäure ist nahezu unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und Toluol; wenig löslich in heißem Wasser, besser löst sie sich in siedendem Alkohol, noch leichter (1:30) in Eisessig. Von Nitrobenzol werden in der Hitze große Mengen aufgenommen, beim Erkalten fällt die Säure fast vollständig aus. Die Lösungen sind schwach gelb gefärbt.

Beim Verarbeiten des rohen ungereinigten Nitrils wurden im besten Falle 28.5% der theoretischen Ausbeute an Carbonsäure erhalten.

#### Chlorierung des 2-Methyl-anthrachinons.

40 g völlig trocknes 2-Methyl-anthrachinon wurden mit 4 g Jod, 60 ccm Sulfurylechlorid und 100 ccm wasserfreiem Nitrobenzol in einem Rundkolben mit aufgeschliffenem Kübler und aufgesetztem Chlorcalciumrohr 8—10 Stunden auf lebhaft siedendem Wasserbad erhitzt. Das Methyl-anthrachinon ging allmählich vollständig in Lösung, wobei reichliche Mengen von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure entwichen. Nach dem Erkalten wurde der ausgeschiedene gelbe Krystallbrei abgesaugt, das Filtrat in einen Kolben gegossen und der Niederschlag wiederholt mit Alkohol gewaschen. Es wurden 24—26.8 g vom Schmp. 154—157° erhalten. Das Filtrat wurde vorsichtig mit dem zum Waschen verwendeten Alkohol versetzt, wobei sich das überschüssige Sulfurylechlorid unter starker Erwärmung zersetzte. Nach weiterem Zusatz von Alkohol schieden sich nach dem Erkalten noch 10—13.75 g<sup>1)</sup> vom Schmp. 150—152° aus, so daß die Gesamtausbeute 36.8—38.5 g betrug, im besten Falle also 83.34% der Theorie. Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol, Aceton und Eisessig wurde schließlich ein konstant bei 164° schmelzendes Produkt erhalten.

0.1385 g Sbst.: 0.3551 g CO<sub>2</sub>, 0.0460 g H<sub>2</sub>O. — 0.1770 g Sbst.: 0.0999 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl (256.53). Ber. C 70.17, H 3.54, Cl 13.84.  
Gef. » 69.94, » 3.72, » 13.95.

<sup>1)</sup> Die Menge der jeweiligen Ausscheidungen schwankten trotz scheinbar gleicher Versuchsbedingungen innerhalb obiger Zahlen.

### Bestimmung des im Rohprodukte enthaltenen Isomeren.

Die Vermutung, daß das so dargestellte rohe Chlor-methyl-anthrachinon durch in der Seitenkette chlorierte Produkte verunreinigt sei, fand ihre experimentelle Bestätigung darin, daß aus dem rohen Chlorierungsprodukte durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure geringe Mengen Chlorwasserstoff abgespalten werden konnten.

Zur quantitativen Bestimmung der Chlorwasserstoffmenge wurde eine gewogene Menge sorgfältig gewaschenes und getrocknetes rohes Chlor-methyl-anthrachinon (Schmp. 152—157°) mit der 20-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure in einem Rundkolben im Ölbad während 10 Stunden auf 130° (Temperatur des Bades) erhitzt und die entweichenden Dämpfe mittels eines ganz langsam, trocknen Luftstroms in eine Sodalösung geleitet, aus der nach Beendigung des Versuches das Halogen als Chlorsilber in üblicher Weise gefällt und bestimmt wurde.

2.7910 g Sbst.: 0.0937 g AgCl.

Dies entspricht einem Gehalt von 6% 2- $\omega$ -Chlormethyl-anthrachinon.

Zur Darstellung von reinem 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon wurde das rohe Chlor-methyl-anthrachinon in das weiter unten beschriebene Dimethyl-dianthrachinon-disulfid verwandelt, dieses zu der 2-Methyl-anthrachinon-1-sulfosäure oxydiert und diese nach den in den D. R.-P. Nr. 205195 und 214150 gemachten Angaben chloriert, wobei es nicht nötig ist, von reiner Sulfosäure auszugehen, sondern es kann ohne weiteres das Disulfid mit Salpetersäure oxydiert und die wäßrige Lösung der Sulfosäure zur Umsetzung benutzt werden.

4.3 g gereinigtes Disulfid (Schmp. 225°) (siehe die Herstellung S. 739) wurden, wie weiter unten angegeben, mit Salpetersäure oxydiert. Die wäßrige, salpetersäurefreie Lösung der Sulfosäure wurde mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, zu lebhaftem Sieden erhitzt und hierzu unter kräftigem Rühren eine wäßrige Lösung von 7.5 g Natriumchlorat eingetropft. Die Lösung der Sulfosäure entfärbte sich und nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung gelber Flocken. Nachdem das ganze Natriumchlorat zugesetzt war, wurde noch eine Stunde gekocht und sodann das ausgeschiedene Produkt abfiltriert. Ausbeute 4.15 g (95.25 % der Theorie) vom Schmp. 169°. Nach einmaligem Umlösen aus Eisessig stieg der Schmelzpunkt auf 170° (korrig. 171.5°). Der Mischschmelzpunkt mit reinem 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon vom Schmp. 171°, das nach Hepp und Mitarbeitern<sup>1)</sup> aus 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon gewonnen und uns von Hrn. Dr. E. Hepp freundlichst zur Verfügung gestellt war, zeigte keine Depression.

<sup>1)</sup> B. 46, 711 [1913].

0.1253 g Sbst.: 0.3214 g CO<sub>2</sub>, 0.0378 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl (256.53). Ber. C 70.17, H 3.54.

Gef. » 69.97, » 3.38.

Das 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon krystallisiert aus Eisessig in gelben, glänzenden Nadeln; es ist fast unlöslich in Äther und kaltem Alkohol. Schwer löslich (1:60) in siedendem Alkohol, leichter in Aceton und Eisessig. In den aromatischen Kohlenwasserstoffen ist es besonders in der Wärme leicht löslich. Von Nitrobenzol und Pyridin werden große Mengen aufgenommen, die Lösungen zeigen gelbe Farbe. Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 130° wird der Körper nicht verändert.

Zu den nun folgenden Kondensationen ließ sich das rohe 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon ohne weiteres verwenden.

**2.2'-Dimethyl-dianthrachinon-1.1'-disulfid (Formel III).**

5 g rohes Chlor-methyl-anthrachinon wurden mit 7.5 g Kaliumsulfid in 100 ccm 80-prozentigem Alkohol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Ohne daß das Ausgangsmaterial völlig in Lösung ging, färbte sich die Masse alsbald tiefviolett. Nach 5-stündigem Erhitzen wurde mit dem dreifachen Volumen Wasser versetzt, aufgekocht und heiß filtriert. Der Rückstand (1.7 g) wurde nochmals mit der entsprechenden Menge Kaliumsulfidlösung umgesetzt. Es hinterblieben schließlich 1.34 g Rückstand<sup>1)</sup>; mithin waren 73 % des Ausgangsmaterials in Reaktion getreten. Durch die vereinigten Filtrate wurde bei Wasserbadtemperatur Luft bis zur Entfärbung durchgesaugt. Hierbei fiel das Disulfid als gelber amorpher Niederschlag aus, der abfiltriert und gut mit heißem Wasser ausgewaschen wurde. Ausbeute 3.6 g, die bei 160—200° schmolzen. Aus Toluol wurden glänzende gelbe Kry-stalle vom Schmp. 247° erhalten, in völliger Übereinstimmung mit den von Gattermann<sup>2)</sup> gemachten Angaben.

5.233 mg Sbst.: 2.92 ccm 1/10-NaOH.

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (506.28). Ber. S 12.67. Gef. S 12.78.

Das 2.2'-Dimethyl-dianthrachinon-1.1'-disulfid ist unlöslich in Äther und Alkohol, sehr schwer löslich in Eisessig, leichter in Benzol. Von Toluol wird es gut aufgenommen. In Nitrobenzol und Pyridin ist es in der Hitze spielend, in der Kälte schwerer löslich; die Lösungen sind rötlichgelb. Von konzentrierter Schwefelsäure wird der Körper mit gelblicher Farbe gelöst.

<sup>1)</sup> Die Menge des Rückstandes, der hauptsächlich aus Methyl-anthrachinon bestand, hing von der Reinheit des Ausgangsmaterials ab und betrug bei einigen Versuchen nur 4—6 %.

<sup>2)</sup> A. 393, 156 [1912].

### Methyläther des 1-Mercaptan-2-methyl-anthrachinons.

Da das freie Mercaptan seiner leichten Oxydationsfähigkeit wegen schwer zu isolieren war, wurde sein Methyläther dargestellt.

0.65 g Disulfid wurden mit alkoholischer Natriumsulfidlösung solange gekocht, bis fast völlige Lösung erfolgte. Die filtrierte Flüssigkeit wurde mit etwas Alkali versetzt und hierzu bei 60° solange tropfenweise Methylsulfat zugefügt, bis die violette Farbe in orangegelb umgeschlagen war. Nach dem Zusatze des Methylsulfats war die Flüssigkeit noch deutlich alkalisch; sie wurde mit Wasser verdünnt und von dem in gelben Flocken abgeschiedenen Methyläther abfiltriert. Ausbeute 0.6 g vom Schmp. 118° (87.2 % der Theorie). Zur Analyse wurde der Körper aus verdünntem Alkohol gelöst und in Form von orangefarbenen Nadelchen erhalten. Schmp. 127° (korrig.), während Gattermann<sup>1)</sup> 124° angibt.

0.1439 g Sbst.: 0.1234 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S (286.16). Ber. S 11.95. Gef. S 11.78.

Das [2-Methyl-anthrachinonyl-1]-methyl-sulfid ist ziemlich löslich in Äther und Ligroin. Von Alkohol und Eisessig wird es in der Wärme leicht mit rötlichgelber Farbe aufgenommen. In den aromatischen Kohlenwasserstoffen ist die Verbindung spielend löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit rotgelber Farbe, in verdünnter Natronlauge ist er selbst in der Hitze unlöslich.

2-Methyl-anthrachinon-1-sulfosäure (Formel IV) wurde durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf das Disulfid erhalten.

2 g reines Di-methylanthrachinon-disulfid wurden mit 20 ccm konzentrierter Salpetersäure aufgekocht, wobei Ströme von Stickoxyd entwichen und nahezu das ganze Ausgangsmaterial sich löste. Hierauf wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand (2.25 g) wurde mit Wasser aufgekocht, wobei die Sulfosäure mit rötlichgelber Farbe in Lösung ging, während 0.05 g als Rückstand blieben. Ausbeute 92.73 % der Theorie. Die Sulfosäure wurde zur Analyse in das Natriumsalz übergeführt, indem ihre wässrige Lösung mit der berechneten Menge Natriumbicarbonat versetzt und in der Hitze mit Kochsalz ausgesalzen wurde. Beim Erkalten schied sich sodann das Natriumsalz in Form mikroskopischer weißer Nadeln ab, die filtriert und mit Wasser gewaschen wurden. Das Natriumsalz krystallisiert wasserfrei. Zur Analyse wurde das Salz bei 120° getrocknet.

0.1074 g Sbst.: 0.0230 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Na (324.18). Ber. Na 7.11. Gef. Na 6.95.

### 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl.

Diese Verbindung ist bereits von R. Scholl<sup>2)</sup> aus 1-Jod-2-methyl-anthrachinon durch Schmelzen mit Kupfer nach der von F. Ullmann angegebenen Methode bzw. aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon

<sup>1)</sup> A. 393, 156 [1912].

<sup>2)</sup> B. 40, 1696 [1907].

durch Diazotieren und Bebandeln der Diazoverbindung mit Kupfer dargestellt worden.

Zunächst wurde für deren Herstellung das rohe Chlorierungsprodukt (Schmp. 154°) genau nach der von Scholl für das Jod-methylanthrachinon gegebenen Vorschrift bebandelt.

5.2 g Chlor-methyl-anthrachinon wurden mit 6 g Naturkupfer C im Ölbad allmählich auf 290° Innentemperatur erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze pulverisiert, mit 10 ccm Benzol in der Kälte digeriert, filtriert und nach dem Trocknen zur Entfernung des Kupfers mit stark verdünnter Salpetersäure ausgekocht. Auf diese Weise wurden 0.9 g eines gelbbraunen, chlorfreien Produktes vom Schmp. 352° erhalten (20.1 % der Theorie). Bei 5-stündigem Erhitzen und sonst gleichen Reaktionsbedingungen konnte die Ausbeute auf 25.7 % der Theorie gesteigert werden.

Bessere Ausbeuten wurden erst durch Arbeiten in Naphthalin als Lösungsmittel erzielt.

4.5 g Chlor-methyl-anthrachinon wurden mit 3 g Naphthalin rückfließend zu lebhaftem Sieden erhitzt und 3 g Naturkupfer C im Zeitraume von 3 Stunden eingetragen. Hierbei wurden die glänzenden Kupferflitter alsbald matt. Es wurde noch weitere 2 Stunden erhitzt, auf 60° erkalten gelassen, mit Alkohol versetzt, aufgekocht, filtriert und mit heißem Alkohol bis zur Entfernung des Naphthalins gewaschen. Hierbei geht auch das ganze unveränderte Ausgangsmaterial und das gebildete Methylanthrachinon in Lösung und kann durch Destillation mit Wasserdampf wiedergewonnen werden (1.5 g). Das getrocknete Produkt wurde vom Kupfer befreit, filtriert und mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Kupferreaktion gewaschen. Es wurden 2.27 g (58.6 % der Theorie) eines braungelben chlorfreien Produktes vom Schmp. 356° erhalten. Aus *o*-Dichlor-benzol krystallisiert es in großen bernsteingelben Nadeln, aus Toluol in mikroskopischen Nadelchen vom Schmp. 366° (korr.), in völliger Übereinstimmung mit der von Scholl gemachten Angabe.

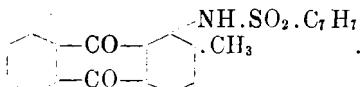
0.1391 g Sbst.: 0.4151 g CO<sub>2</sub>, 0.0500 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (442.14). Ber. C 81.42, H 4.10.

Gef. » 81.39, » 4.02.

Die schwefelsaure Lösung färbt sich beim Erwärmen mit etwas Kupfer grün. (Helianthrone-Reaktion nach Scholl.)

1-*p*-Toluolsulfamino-2-methyl-anthrachinon,



3 g Chlor-methyl-anthrachinon (Schmp. 154°) wurden mit 2.5 g *p*-Toluolsulfamid, 2.7 g Kaliumacetat und einer Spur Kupferacetat in

6 ccm wasserfreiem Nitrobenzol rückfließend 3 Stunden auf 190° erhitzt. Die braungelbe Masse wurde sodann warm mit 15 ccm Alkohol versetzt, das in gelben Krystallen ausfallende Kondensationsprodukt abfiltriert, mit Alkohol und heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 2.2 g, die bei 205—209° schmolzen. Durch Umlösen aus Eisessig wurde das Produkt in glänzenden, gelben Krystallen vom Schmp. 216° (korrig. 218°) erhalten. Durch weiteren Zusatz von Alkohol krystallisierten aus der Nitrobenzollösung noch 1.15 g eines unreinen Produktes, das direkt auf Amin verarbeitet wurde.

0.1482 g Sbst.: 4.5 ccm N (19°, 763 mm).

$C_{22}H_{17}NSO_4$  (391.2). Ber. N 3.58. Gef. N 3.56.

Das 1-Toluolsulfamino-2-methyl-anthrachinon krystallisiert aus Eisessig in zu Büscheln vereinigten kurzen Prismen; es ist nahezu unlöslich in Äther und Alkohol. Von Eisessig, Benzol, Toluol und Nitrobenzol wird es der Reihenfolge nach leichter mit schwach gelber Farbe aufgenommen. Die gelbe schwefelsaure Lösung wird beim Erwärmen orange, durch Verdünnen mit Wasser wird das 1-Amino-2-methyl-anthrachinon in roten Flocken ausgefällt.

Für dessen Herstellung wurden 2.2 g Toluolsulfamino-methyl-anthrachinon (Schmp. 205—209°) mit 22 ccm konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die braungelbe Lösung wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich das Amin in roten Flocken ausschied, die abfiltriert und mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen wurden. Ausbeute 1.3 g vom Schmp. 197°. Aus Nitrobenzol krystallisierte das Produkt in glänzenden roten Krystallen und schmolz bei 202° (korrig. 205°). Der Mischschmelzpunkt mit reinem, durch Reduktion von Nitromethylanthrachinon<sup>1)</sup> hergestellten Amin, zeigte keine Depression.

Aus dem Mutterlaugen-Rückstand des Toluolsulfamids konnten durch Verseifen und Umkrystallisieren des erhaltenen Produktes aus Eisessig noch weitere 0.33 g Amin vom Schmp. 202° erhalten werden.

0.1872 g Sbst.: 10.2 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N$  (237.1). Ber. N 5.99. Gef. N 6.27.

Das 1-Amino-2-methyl-anthrachinon ist wenig löslich in Äther. Von Alkohol, Eisessig, Benzol und Toluol wird es der Reihenfolge nach leichter mit gelblicher Farbe aufgenommen. Die gelbrote schwefelsaure Lösung wird beim Erwärmen dunkelorangerot. Beim Verdünnen mit Wasser färbt sie sich zunächst hellgelb, auf weiteren Zusatz von Wasser fällt das Amin wieder in roten Flocken aus.

<sup>1)</sup> Römer und Link, B. 16, 695 [1883].

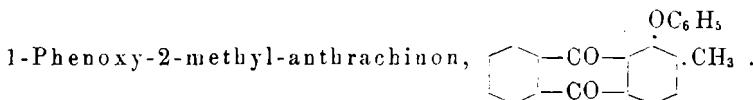


1.3 g Chlor-methyl-anthrachinon (Schmp. 154°) wurden mit 0.6 g Kaliumacetat, einer Spur Kupferacetat und 13 ccm Anilin 2 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Die Schmelze färbte sich bald dunkelrot unter Abscheidung von Chlorkalium. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure aufgekocht, filtriert und mit heißem Wasser gewaschen (1.4 g vom Schmp. 175—190°). Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig wurden 0.8 g (50.4 % d. Th.) rot-violetter glänzender Nadeln erhalten, die bei 226° (korrig. 229.5°) schmolzen.

0.1111 g Sbst.: 4.15 ccm N (19°, 767 mm).

$C_{21}H_{15}O_2N$  (313.1). Ber. N 4.47. Gef. N 4.41.

Das 1-Anilino-2-methylanthrachinon ist nahezu unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, besser in Eisessig. In Benzol, Toluol, sowie in den höher siedenden aromatischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Die Lösungen sind bläulich-rot gefärbt. Die gelbe schwefelsaure Lösung wird auf Zusatz von wenig Wasser rot.



1.3 g Chlor-methyl-anthrachinon, 1.05 g Kaliumcarbonat, 0.1 g Kupferacetat und 13 g Phenol wurden rückfließend 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Die rotbraune Schmelze wurde mit Wasser und Alkohol verdünnt, filtriert und der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen. Es wurden 1.05 g (65.96 % d. Th.) eines chlorfreien Produktes vom Schmp. 165—173° erhalten. Aus Eisessig krystallisiert der Körper in derben, gelben Krystallen vom Schmp. 190° korrig.

0.1327 g Sbst.: 0.3896 g  $CO_2$ , 0.0554 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{14}O_3$  (314.1). Ber. C 80.23, H 4.49.

Gef. » 80.07, » 4.67.

Das 1-Phenoxy-2-methyl-anthrachinon ist nahezu unlöslich in Äther und Alkohol, besser löst es sich in heißem Eisessig. Von den aromatischen Kohlenwasserstoffen und Nitrobenzol wird es leicht mit citronengelber Farbe aufgenommen. Die schwefelsaure Lösung ist weinrot.

#### Oxydationsversuche.

1-Chlor-2- $\omega$ -dibrommethyl-anthrachinon wurde bereits von Hepp und seinen Mitarbeitern beschrieben, doch fehlen über die

Darstellung nähere Angaben. Zunächst wurde reines Chlor-methyl-anthrachinon zur Bromierung verwendet. Es zeigte sich jedoch später, daß Dibromid, Aldehyd und Säure auch bei Verarbeitung des rohen Chlorierungsproduktes leicht rein erhältlich waren.

2.2 g Chlor-methyl-anthrachinon (Schmp. 170°) wurden in einem Kolben mit aufgeschliffenem Kühlrohr in 22 ccm wasserfreiem Nitrobenzol gelöst und im Ölbad auf 170° (Badtemperatur) erhitzt. Durch einen durch das Kühlrohr bis in den Kolbenhals reichenden Tropftrichter wurde ganz langsam eine Lösung von 1.6 ccm Brom in 1.6 ccm Nitrobenzol zugesetzt. Zum Schluß wurde noch 1/2 Stunde auf 175° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde warm mit Alkohol versetzt, nach dem Erkalten filtriert und gut mit Alkohol ausgewaschen. Ausbeute 3.27 g (91.98 % d. Th.) vom Schmp. 170°. Aus Eisessig krystallisiert das Produkt in hellgelben Nadeln, aus Benzol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 179° (korrig.).

0.1931 g Sbst.: 0.3065 g CO<sub>2</sub>, 0.0286 g HO<sub>2</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>ClBr<sub>2</sub> (414.52). Ber. C 43.44; H 1.70.

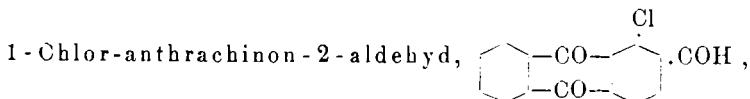
Gef. » 43.29; » 1.66.

Das 1-Chlor-2-dibrommethyl-anthrachinon ist nahezu unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig und Aceton, gut löslich ist es in Benzol und Toluol. Von Nitrobenzol wird es in der Hitze spielend, in der Kälte schwerer aufgenommen. Die Lösungen sind gelb gefärbt. Die gelbe, schwefelsaure Lösung spaltet beim Erhitzen auf 130° Bromwasserstoff und Brom ab.

Wurde die Bromierung des Chlor-methyl-anthrachinons bei niedrigerer Temperatur vorgenommen, so ging die Reaktion nicht zu Ende. Aus der Mutterlauge konnte durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig und Benzol eine geringe Menge eines bei 185—186° (korrig.) schmelzendes Produkt erhalten werden, das in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen große Ähnlichkeit mit der Dibromverbindung zeigte. Die Analysenzahlen stimmen annähernd auf eine Monobromverbindung.

5.769 mg Sbst.: 5.558 mg AgCl + AgBr. — 5.505 mg Sbst.: 5.299 mg AgCl + AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>BrCl (335.471). Ber. Cl + Br 34.40. Gef. Cl + Br 33.81, 33.78.



wurde durch Verseifung des Dibromproduktes mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen.

3.27 g Chlor-dibrom-methyl-anthrachinon wurden in 32.7 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und im Ölbad auf 130—135° (Temperatur des Bades) erhitzt. Zunächst entwichen Bromwasserstoff, später Bromdämpfe, die durch zeitweiliges Durchblasen von trockner Luft entfernt wurden. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis beim Durchblasen nur noch Dämpfe von schwefliger Säure entwichen. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde sodann auf Eis gegossen, der in gelben Flocken ausfallende Aldehyd abfiltriert, mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und feucht mit verdünnter Natriumbisulfatlösung aufgekocht. Hierbei ging der Aldehyd bis auf geringe Spuren in Lösung. Die filtrierte Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und aufgekocht, wobei der Aldehyd in hellgelben Flocken ausfiel, die abfiltriert und wiederholt mit heißem Wasser gewaschen wurden. Ausbeute 2.1 g (98.4 % der Theorie), die bei 192° schmolzen. Zur Analyse wurde aus Benzol umkristallisiert und der Aldehyd in glänzenden gelben Nadelchen vom Schmp. 198.5° (korrig.) erhalten.

0.1493 g Sbst.: 0.3639 g CO<sub>2</sub>; 0.0361 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl (270.5). Ber. C 66.54, H 2.61.

Gef. » 66.49, » 2.71.

Der 1-Chlor-anthrachinon-2-aldehyd ist unlöslich in Äther und Alkohol, löslich der Reihenfolge nach leichter und mit schwach gelber Farbe in heißem Eisessig, Benzol und Toluol. Von Nitrobenzol wird er in der Kälte ziemlich schwer, in der Hitze spielend aufgenommen. Schwefelsäure löst mit citronengelber Farbe.

**Phenylhydrazon.** 0.9 g Aldehyd wurden in 25 ccm Eisessig heiß gelöst und in der Siedehitze mit 0.75 g Phenylhydrazin versetzt. Das Hydrazon fiel sogleich in rotvioletten mikroskopischen Nadeln aus, die abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wurden. Ausbeute 1.1 g vom Schmp. 264° (korrig. 269° unter Zersetzung). Beim Umkristallisieren aus Nitrobenzol ändert sich der Schmelzpunkt nicht.

2.080 mg Sbst.: 0.152 ccm N (21°, 714 mm). — 2.780 mg Sbst.: 0.2 ccm N (22°, 713 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl (360.58). Ber. N 7.77. Gef. N 7.97; 7.81.

Das Phenylhydrazon des 1-Chlor-anthrachinon-2-aldehyds stellt rotviolette mikroskopische Nadelchen dar, ist unlöslich in Äther, nahezu unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Eisessig, leichter in heißem Nitrobenzol mit roter Farbe.

**Oxim.** 1.25 g Aldehyd wurden in 36 ccm Eisessig heiß gelöst und in der Siedehitze mit einer Lösung von 1.2 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 1.8 g Kaliumacetat in 10 ccm 50-prozentiger Essigsäure versetzt, tropfenweise mit Wasser bis zur bleibenden Trübung verdünnt und diese durch einige Tropfen Eisessig wieder in Lösung gebracht. Beim Erkalten schieden sich

1.1 g (83.38 % der Theorie) gelber Krystalle vom Schmp. 228° (korr. 232° unter Zersetzung) aus. Der Schmelzpunkt blieb nach dem Umkristallisieren aus Eisessig unverändert.

2.672 mg Sbst.: 0.125 ccm N (18°, 712 mm).

$C_{15}H_8O_3NCl$  (285.53). Ber. N 4.91. Gef. N 5.14.

Das 1-Chlor-anthrachinon-2-aldoxim ist schwer löslich in Ather und Alkohol, besser löst es sich in Benzol und Toluol. Von Eisessig wird es in der Hitze mit schwach gelber Farbe aufgenommen. In der Kälte scheidet sich das Oxim in glänzenden Blättchen wieder aus. In alkoholischer Natronlauge ist der Körper mit roter Farbe vollständig löslich.

#### 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure.

2.1 g Aldehyd wurden mit 1.25 g entwässertem Natriumbichromat in 21 ccm Eisessig 10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Da die Carbonsäure in verdünnter Essigsäure ziemlich löslich ist, wurde das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure versetzt, am Wasserbad fast bis zur Trockne eingedampft, mit Wasser digeriert, filtriert und gut mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Es wurde noch feucht in warmer, verdünnter Sodalösung aufgenommen, wobei der größte Teil in Lösung ging. Der Rückstand (0.4 g) wurde nochmals mit der entsprechenden Menge Natriumbichromat oxydiert und in gleicher Weise aufgearbeitet. Die vereinigten soda-alkalischen Auszüge schieden beim Ansäuern in der Hitze die Carbonsäure als schwach gelben, krystallinischen Niederschlag ab, der abfiltriert und gut ausgewaschen wurde. Ausbeute 2.05 g (92.17 % der Theorie). Schmp. 263°. Aus Eisessig krystallisierte das Produkt in hellgelben glänzenden Nadeln vom Schmp. 267° (korr. 272°). Der Mischschmelzpunkt mit reiner, aus 1-Chlor-2-amino-anthrachinon dargestellter Säure zeigte keine Erniedrigung.

Für die Herstellung von Chlor-anthrachinon-carbonsäure wie sie zu den weiteren Versuchen benötigt wurde, kann man direkt das rohe Chlorierungsprodukt des Methylanthrachinons benutzen. Aus 40 g Methylanthrachinon wurden nach der auf Seite 744 angegebenen Methode 38.5 g rohes Chlorierungsprodukt erhalten. Dieses liefert bei der Bromierung 54.7 g Dibromid, Schmp. 163—168°, das bei der Verseifung 36 g rohen Aldehyd, Schmp. 180—183°, gab, der ohne Reinigung mit Bisulfit direkt zur Carbonsäure oxydiert wurde. Auf diese Weise wurden 34.2 g Carbonsäure (Schmp. 248—251°) erhalten, was einer Ausbeute von 79.53 % (berechnet auf Chlormethyl-anthrachinon) entspricht.

Diese Säure erwies sich für alle weiteren Kondensationen als genügend rein. Zur völligen Reinigung, die mit Verlusten verknüpft

ist, mußte das Produkt zweimal aus Eisessig umkristallisiert werden. Hierbei wurden 22.25 g reiner Säure erhalten. Durch mehrfaches Umkristallisieren der Mutterlaugen-Produkte konnten noch 2.04 g Carbonsäure vom Schmp. 256° erhalten werden.

**1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure-methylester.** Für die Herstellung des Methylesters wurde 1 g reine Chloranthrachinoncarbonsäure 6 Stunden unter Rückfluß mit 35 ccm Methylalkohol und 0.5 ccm konzentrierter Schwefelsäure gekocht. Sodann wurde heiß mit Wasser versetzt, alkalisch gemacht und erwärmt. Der ausgeschiedene Ester wurde abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen. Ausbeute 1 g (95.34 % d. Th.). Schmp. 158°. Zur Analyse wurde aus Aceton umkristallisiert. Schmp. 160° (kor. 161.5°).

0.1960 g Sbst.: 0.4602 g CO<sub>2</sub>, 0.0543 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Cl (300.52). Ber. C 63.89, H 3.02.

Gef. » 64.05, » 3.10.

Der 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure-methylester krystallisiert aus Aceton in schwach gelben Blättchen. Er ist schwer löslich in Äther und Methylalkohol, leichter in Aceton und Eisessig. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie Nitrobenzol nehmen den Körper spielend mit schwach gelber Farbe auf. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird der Ester zur Carbonsäure verseift. Desgleichen durch längeres Kochen mit Alkali.

#### 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure.

1 g Chlor-anthrachinon-carbonsäure (Schmp. 259°) wurde mit 6 ccm konzentriertem Ammoniak und etwas Naturkupfer C im Einschlußrohr acht Stunden auf 160—165° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure zersetzt und hierbei 0.89 g eines chlorfreien, bei 262—267° schmelzenden Produktes erhalten (95.46 % d. Th.). Nach zweimaligem Umlösen aus Nitrobenzol, aus dem die Aminosäure in glänzenden roten Nadeln krystallisiert, stieg der Schmelzpunkt auf 286° (kor. 291°) und gab mit reiuer, aus Nitro-anthrachinon-carbonsäure dargestellter Aminosäure, keine Depression. Die Substanz ist identisch mit dem von R. Scholl<sup>1)</sup> und Terres<sup>2)</sup>, sowie den im D. R.-P. 247411 (Badischen Anilin- und Soda-Fabrik) und 248838 (Aktien-Ges. f. Anilin-Fabrikation) beschriebenen Produkten.

0.1692 g Sbst.: 8 ccm N (19°, 758 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N (267.08). Ber. N 5.24. Gef. N 5.42.

#### 1-Anilino-anthrachinon-2-carbonsäure.

1.43 g reiner Carbonsäure wurden mit 1.05 g Kaliumacetat und einer Spur Kupferacetat in 14.3 ccm Anilin  $\frac{1}{2}$  Stunde zu lebhaftem

<sup>1)</sup> M. 34, 1020 [1913].

<sup>2)</sup> B. 46, 1639 [1913].

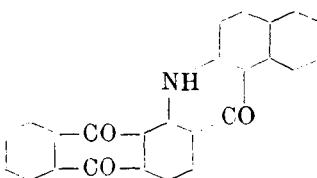
Sieden erhitzt, wobei die Mischung dunkelrot wurde. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Salzsäure aufgekocht und filtriert, wobei 1.7 g eines bei 292° schmelzenden Produktes zurückblieben (99.3 % d. Th.). Aus Eisessig umkristallisiert, schmolz die Anilinosäure bei 296.5° (korrig.) und erwies sich als identisch mit aus Jodanthrochinon-carbonsäure und Anilin dargestellten Substanz<sup>1)</sup>.

0.1658 g Sbst.: 6.02 ccm N (18°, 752 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N (343.14). Ber. N 4.09. Gef. N 4.27.

Sie bildet dunkelrote rhombische Krystalle; diese sind unlöslich in Äther, Benzol und Toluol, wenig löslich in Alkohol, besser in Eisessig. Von Nitrobenzol und Anilin wird der Körper in der Wärme mit bläulichroter Farbe aufgenommen. Ammoniak und Pyridin lösen schon in der Kälte mit blauvioletter Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grünlichgelb und schlägt beim Erwärmen in dunkelrot um. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das 2.1-Anthrachinon-acridon in rotvioletten Krystallen aus, die durch Aussärfung und Mischschmelzpunkt (381°) mit dem von F. Ullmann und P. Ochsner aus Anthrachinonyl-antrhanilsäure dargestellten Acridon identifiziert wurden.

Anthrachinon-naphthacridon  
(5',6'-Phthaloyl-3,4-naphthacridon),



Außerordentlich leicht gelingt die Herstellung folgender Verbindung, indem bei der Kondensation von Chlor-anthrachinon-carbonsäure mit  $\beta$ -Naphthylamin in amylalkoholischer Lösung bereits ein Teil der gebildeten Naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure in das Acridonderivat übergeht.

2.68 g Chlor-anthrachinon-carbonsäure (Rohprodukt) wurden mit 2.86 g  $\beta$ -Naphthylamin, 2.1 g Kaliumacetat und einer Spur Kupferacetat in 65 ccm Amylalkohol 2½ Stunden zurückfließend zum Sieden erhitzt. Zunächst ging alles mit roter Farbe in Lösung, bald aber wurde die Reaktionsmasse von einem dicken violetten Krystallbrei erfüllt; es wurde heiß abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und gewaschen. Ausbeute 2.45 g vom Schmp. 253°. Das Produkt ist chlorfrei. Zur Reinigung wurde es in wenig Pyridin aufgenommen, mit ganz schwachem Ammoniak stark verdünnt und von ungelöstem Anthrachinon-naphthacridon abfiltriert. Die violettrote Lösung wurde mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag filtriert und aus Eisessig um-

<sup>1)</sup> M. 34, 1025 [1913].

gelöst. Man erhält so die Säure in dunkelvioletten Nadeln vom Schmp. 256—257° (korrig. 261.5°). Aus der amyalkoholischen Mutterlauge konnten durch Versetzen mit Salzsäure und Destillation mit Wasserdampf 1.45 g eines Produktes isoliert werden, das direkt auf Acridon verarbeitet wurde und 0.4 g reines Acridon gab. Gesamtausbeute 73.9 % der Theorie.

0.1930 g Sbst.: 5.9 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{25}H_{15}O_4N$  (393.16). Ber. N 3.57. Gef. N 3.47.

Die  $\beta$ -Naphthylamino-1-anthrachinon-2-carbonsäure ist fast unlöslich in Äther, Benzol und Toluol, besser löst sie sich in Alkohol und Eisessig. Von Nitrobenzol wird sie in der Wärme gut mit blauroter Farbe aufgenommen. In stark verdünnten Alkalien löst sich die Säure mit blauer Farbe, auf Zusatz von überschüssigem Alkali oder Salz werden die blauen Alkalosalze gefällt. Von konzentrierter Schwefelsäure wird der Körper mit grünlichblauer Farbe aufgenommen, die beim Erwärmen in braunrot umschlägt.

Die Acridonbildung kann durch kurzes Erwärmen der in Nitrobenzol gelösten Säure mit wenig Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in sehr glatter Weise vorgenommen werden.

0.7 g Naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure wurden in 14 ccm wasserfreiem Nitrobenzol gelöst, die erkaltete Lösung mit 10 Tropfen Acetylchlorid versetzt und ca. 10 Minuten auf 100—120° erwärmt. Hierbei färbte sich die ursprünglich blaurote Lösung ziegelrot, sodann wurde aufgekocht, bis das Acetylchlorid verschwunden war. Schon in der Hitze schied sich das Acridon in prachtvoll glänzenden, hochroten Nadeln ab. Es wurde warm abfiltriert, mit Pyridin, Alkohol und Äther nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.65 g vom Schmp. 405° (98.8 % der Theorie). Nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

0.1712 g Sbst.: 0.4996 g  $CO_2$ , 0.0576 g  $H_2O$ .

$C_{25}H_{13}O_3N$  (375.15). Ber. C 79.91, H 3.49.

Gef. » 79.60, » 3.76.

Das Anthrachinon-naphthacridon ist ziemlich schwer löslich in Nitrobenzol und Anilin. In Pyridin ist es nur spurenweise, in niedriger siedenden organischen Lösungsmitteln vollständig unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelbroter Farbe. Aus violettröter Küpe wird die Faser in gleicher Weise angefärbt, beim Verhängen geht der Farbenton in ein reines Rot über.