

das bei nochmaliger Destillation im Vakuum konstant bei 164° (Ölbad 204°), 14 mm, übergang. Beim Abkühlen mit Eiswasser erstarrte das Öl zu einer eisblumen-artigen Krystallmasse. Ausbeute aus 2.5 g 1- $\alpha$ -Piperidyl-[äthan-1-ol] ca. 1.5 g analysenreines Reaktionsprodukt.

0.1026 g Sbst.: 0.2818 g CO<sub>2</sub>, 0.0798 g H<sub>2</sub>O. — 0.1111 g Sbst.: 8.7 ccm N (15°, 752 mm, üb. 33-proz. KOH).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (155.11). Ber. C 61.89, H 8.45, N 9.03.

Gef. • 61.63, • 8.61, • 9.09.

Wir haben versucht, das primäre Umsatzprodukt von Chlor-ameisensäure-äthylester (vor der Destillation), sowie auch 1- $\alpha$ -Piperidyl-[äthan-1-ol] mit Chromsäure anhydrid in Eisen-Lösung unter den bekannten Bedingungen zu oxydieren. Aus etwa 2.5 g ergaben sich nach dem Aufarbeiten nur 0.5 g eines bei etwa 145° und 13 mm übergelenden Präparates, das gegen Luft-Sauerstoff überaus empfindlich war und von dem wir ein Semicarbazon, ein Oxim und ein krystallisiertes Pikrat nicht erhalten konnten. Wir haben die Untersuchung abgebrochen.

#### 342. Otto Dimroth und Theo Faust: Über die Borsäure-ester der Oxy-anthrachinone.

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

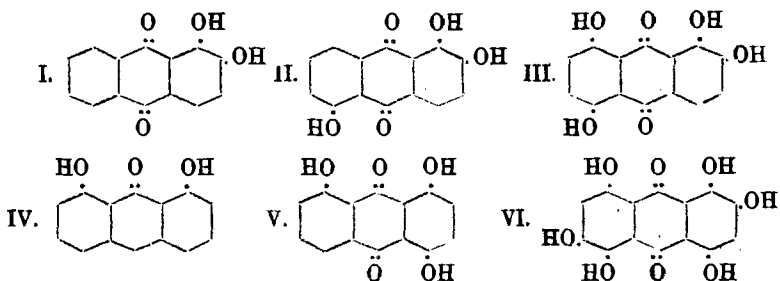
(Eingegangen am 20. Oktober 1921.)

In der Technik der Oxy-anthrachinone spielt die Borsäure eine wichtige Rolle. Daß Borsäure auf Oxy-anthrachinone irgendwie einwirkt, wird durch die Veränderung von Farbe und Spektrum ersichtlich, welche die Lösung vieler Oxy-anthrachinone in konz. Schwefelsäure auf Zusatz von Borsäure erfährt; dies spektroskopische Verhalten wird zur Charakterisierung von Oxy-anthrachinonen viel verwendet. Die Patent Literatur des Anthrachinon-Gebietes<sup>1)</sup> enthält eine Fülle von Angaben über die Verwendung der Borsäure für präparative Zwecke, von denen nur einige besonders charakteristische herausgegriffen seien.

1. Als Schutzmittel bei Oxydationen: Borsäure, der Lösung in konz. Schwefelsäure zugefügt, mildert den Verlauf von Oxydationsvorgängen. So wird Alizarin (I.) durch hochprozentige rauchende Schwefelsäure zu Alizarin-Bordeaux (III.), Chrysazin (IV.) zu Hexaoxy-anthrachinon (VI.) oxy-

<sup>1)</sup> Eine gute Orientierung über den Stand der technischen Anthrachinon-Chemie gibt ein Vortrag: Über den gegenwärtigen Stand der Chemie des Anthrachinons, Jahresbericht der industriellen Gesellschaft Mülhausen (1914) und Bl. [4] 15, 1 [1914] des früheren Direktors der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. R. E. Schmidt, dem die Entwicklung dieses Gebietes zum guten Teil zu danken ist.

diert; Zusatz von Borsäure gestattet, die Zwischenstufen 1.2.5-Trioxo-anthrachinon (II.) und 1.4.8-Trioxo-anthrachinon (V.) festzuhalten<sup>1)</sup>.



Anthrachinon<sup>2)</sup> und auch 1-Oxy-anthrachinon<sup>3)</sup> kann in konzentriert-schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit sehr glatt zu Chinizarin oxydiert werden, wenn man dies durch Zusatz von Borsäure vor Zerstörung durch zu weit gehende Oxydation schützt.

2. Hilfsmittel bei Kondensationen: Bei der Synthese von Oxy-anthrachinonen aus Phthalsäure-anhydrid und Phenolen<sup>4)</sup>, auch von Oxy-naphthacenchinon aus Phthalsäure-anhydrid und  $\alpha$ -Naphthol<sup>5)</sup> findet die Borsäure Verwendung, teils als Zusatz, der die Ausbeute sehr wesentlich verbessert, teils auch ohne Schwefelsäure als Kondensationsmittel. Borsäure ist ferner das wirksamste Kondensationsmittel, um in Oxy-anthrachinonen, und insbesondere in deren Leukoverbindungen, die  $\alpha$ -ständige Hydroxylgruppe gegen die Reste aromatischer Basen auszutauschen<sup>6)</sup>.

3. Hilfsmittel bei der Nitrierung: Bei Nitrierung von Oxy-anthrachinonen in konz. Schwefelsäure wirkt Zusatz von Borsäure auf die Orientierung der Nitrogruppe<sup>7)</sup>. So erhält man auf diese Weise aus Alizarin glatt 3-Nitro-alizarin, unter anderen Bedingungen dagegen das 4-Nitro-alizarin.

Zur Erklärung dieser Wirkungen der Borsäure wird angenommen, daß sich esterartige Verbindungen der Oxy-anthrachinone mit Borsäure bilden, doch fehlt es völlig an Untersuchungen darüber. Nur ein einziges Mal ist, so viel wir wissen, eine solche Borsäure Verbindung isoliert worden. Im D. R. P. 255031 wird mitgeteilt, daß sich bei der Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *p*-Chlor-

<sup>1)</sup> D. R. P. 156960, 161026, 163041, Frdl. 8, 254 ff.

<sup>2)</sup> D. R. P. 81245; Frdl. 4, 296. <sup>3)</sup> D. R. P. 162792; Frdl. 8, 253.

<sup>4)</sup> D. R. P. 255031; Frdl. 11, 588; Frey, B. 45, 1358 [1912]; Hövermann, B. 47, 1260 [1914]; Dimroth und Fick, A. 411, 322 [1916].

<sup>5)</sup> Deichler und Weizmann, B. 36, 547, 719, 2826 [1903]; Soc. 91, 1626 [1907]; 95, 279 [1909].

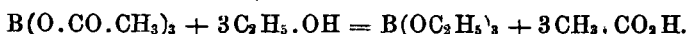
<sup>6)</sup> D. R. P. 86150; Frdl. 4, 308; D. R. P. 91149, 91150; Frdl. 4, 315 und viele andere.

<sup>7)</sup> D. R. P. 74562; Frdl. 3, 266; D. R. P. 163042; Frdl. 8, 268.

phenol mit konz. Schwefelsäure und Borsäure das entstehende Chinizarin als Borsäure-Verbindung in dunkelbraunen Krystallen ausscheidet, welche die Zusammensetzung  $C_{14}H_8O_4 \cdot B_2O_3 \cdot SO_2$  haben.

Der eine von uns fand eine sehr bequeme, allgemein anwendbare Methode, Borsäure-ester von Oxy-anthrachinonen schön krystallisiert und völlig rein herzustellen, über deren Ergebnisse in Folgendem berichtet wird.

Wie Pictet und Geleznoff<sup>1)</sup> gezeigt haben, entsteht aus Borsäure und Essigsäure-anhydrid das Bor-essigsäure-anhydrid  $B(O.CO.CH_3)_3$ , das durch Wasser sofort hydrolytisch gespalten wird und mit Alkoholen unter Bildung von Borsäure-estern reagiert:



Löst man Oxy-anthrachinone in einer Lösung von Bor-essigsäure-anhydrid in überschüssigem Essigsäure-anhydrid, so beobachtet man charakteristische Farbänderungen, bei manchen Oxy-anthrachinonen prächtige Fluorescenz und beim Erkalten werden schön krystallisierte Stoffe erhalten, die gegen Wasser sehr empfindlich sind und in Oxy-anthrachinone, Borsäure und Essigsäure zerlegt werden.

Aus 1-Oxy-anthrachinon erhält man den 1-Oxy-anthrachinon-boressigester,  $C_{14}H_7O_2 \cdot O.B(O.CO.CH_3)_2$ , der beim Erwärmen im Vakuum ein Molekül Essigsäure-anhydrid verliert, um in den 1-Oxy-anthrachinon-metaborsäure-ester,  $C_{14}H_7O_2 \cdot O.B:O$ , überzugehen.

Ganz anders verhält sich das 2-Oxy-anthrachinon; es verbindet sich nicht mit Borsäure, und beim Erwärmen mit Bor-essigsäure-anhydrid wird nur die Hydroxylgruppe acetyliert.

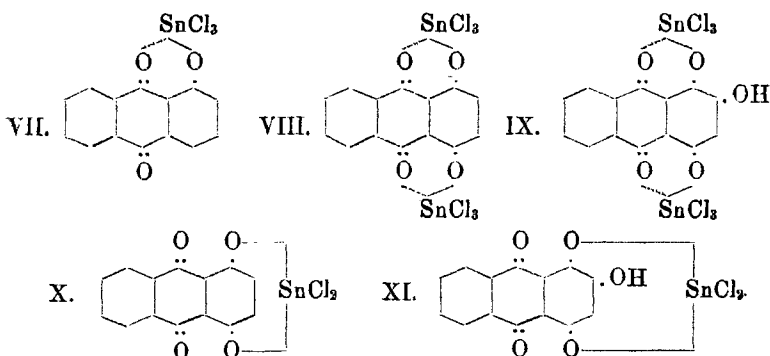
Dieser Unterschied zwischen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Hydroxylgruppe ist charakteristisch und allgemein. So gibt Alizarin in der Kälte die Verbindung  $C_{14}H_6O_2(OH)^2 \cdot O.B(O.CO.CH_3)_2$ ; beim Erwärmen, indem die  $\beta$ -ständige Hydroxylgruppe acetyliert wird, das Acetylderivat  $C_{14}H_6O_2(O.CO.CH_3)^2 \cdot O.B(O.CO.CH_3)_2$ ; Chinizarin aber eine Di-borsäure-Verbindung  $C_{14}H_6O_2[O.B(O.CO.CH_3)_2]^{1,4}$ , aus der beim Erwärmen im Vakuum der Dimeta-borsäure-ester  $C_{14}H_6O_2(O.B:O)^{1,4}$  entsteht; Purpurin ebenfalls einen Di-borsäure-ester  $C_{14}H_5O_2(OH)^2[O.B(O.CO.CH_3)_2]^{1,4}$ , beziehungsweise in der Hitze die Acetylverbindung  $C_{14}H_5O_2(O.CO.CH_3)^2[O.B(O.CO.CH_3)_2]_2$ .

Die Stellung der Borsäure-Gruppe in den Verbindungen des Alizarins und Purpurins ist dadurch gesichert, daß aus den acetylierten

<sup>1)</sup> B. 36, 2219 [1913]; s. a. Dukelski, Z. a. Ch. 62, 118 [1909].

Borsäure-estern durch kaltes Wasser das schon bekannte 2-Acetyl-alizarin und 2-Acetyl-purpurin<sup>1)</sup> entstehen.

Es ist sehr auffallend, daß die Borester-Bildung gerade und ausschließlich in der  $\alpha$ -Stellung erfolgt, während doch bei der Methylierung wie auch bei der Acetylierung die  $\beta$ -ständigen Hydroxylgruppen sich als die reaktionsfähigeren erweisen. Es muß also eine besondere Ursache wirksam sein, welche die Borsäure nach der  $\alpha$ -Stellung zwingt. Ich sehe dieselbe in dem Inkrafttreten einer Nebenvalenz-Bindung zwischen dem Boratom, dem die Koordinationszahl 4 zukommt, und dem Anthrachinon-Sauerstoff. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei den Verbindungen der Oxy-anthrachinone mit Zinntetrachlorid, die von Pfeiffer<sup>2)</sup> untersucht wurden; auch in jenem Falle sind es nur die  $\alpha$ -ständigen Hydroxylgruppen, die mit Zinntetrachlorid reagieren, und da allgemein Ketogruppen Zinntetrachlorid durch Nebenvalenz zu binden vermögen, gibt Pfeiffer der Zinnverbindung des 1-Oxy-anthrachinons die Formel VII.

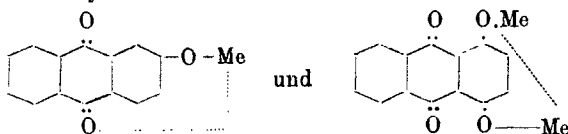


Mit Chininzarin und Purpurin allerdings, von denen man die Zinnverbindungen VIII. und IX. erwarten sollte, werden die Verbindungen X. und XI. erhalten<sup>3)</sup>, die, insbesondere wenn zwischen Zinn

<sup>1)</sup> Dimroth, Friedemann und Kämmerer, B. 53, 481 [1920].

<sup>2)</sup> A. 398, 137 [1913].

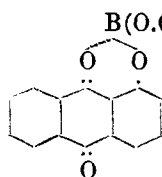
<sup>3)</sup> Diese Formulierung Pfeiffers veranlaßt Scholl (B. 51, 1419 [1918]), bei Salzen der Oxy-anthrachinone auch Nebenvalenzen wie



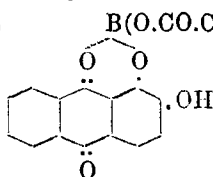
anzunehmen, die ich nach allem, was man bisher über Innerkomplexverbindungen weiß, für räumlich nicht möglich halte.

und Anthrachinon-Sauerstoff Nebenvalenz-Bindung bestehen soll, räumlich nicht verständlich sind.

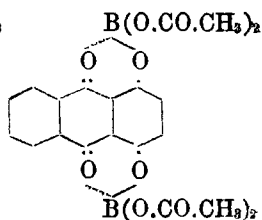
Bei den Borsäure-estern sind solche Unstimmigkeiten nicht vorhanden. Dem Borsäure-ester des 1-Oxy-anthrachinons kommt die Formel XII zu. Die Borsäure-ester des Alizarins (XIII.), des Chinizarins (XIV.) und des Purpurins (XV.) enthalten so viel Boratome, als  $\alpha$ -ständige Hydroxylgruppen vorhanden sind.



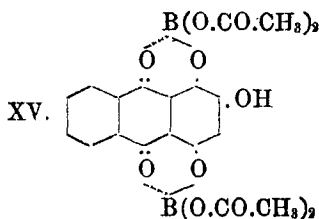
XII.



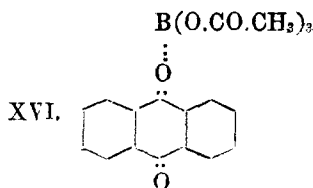
XIII.



XIV.



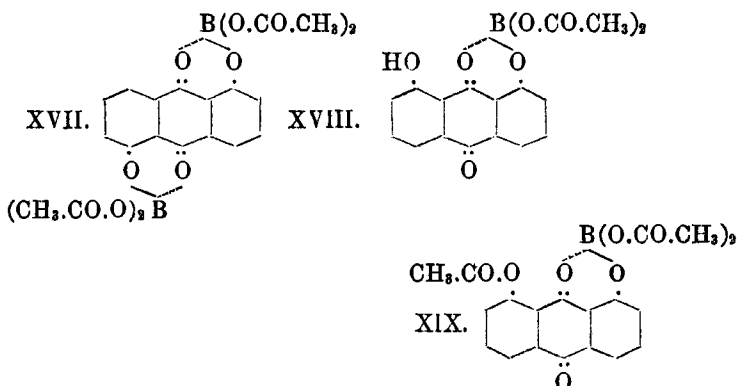
XV.



XVI.

Daß tatsächlich Anthrachinon-Sauerstoff das Boratom zu binden vermag, ergibt sich daraus, daß Anthrachinon mit einer Lösung von Bor-essigsäure-anhydrid in Essigsäure-anhydrid zu reagieren vermag. Zwar konnte — ebensowenig wie mit Zinntetrachlorid — eine Additionsverbindung der beiden Stoffe isoliert werden, die Existenz einer solchen geht aber daraus hervor, daß Anthrachinon, mit einer Lösung von Bor-essigsäure-anhydrid in Essigsäure-anhydrid erwärmt, mit orangegelber Farbe in Lösung geht. In dieser Lösung ist offenbar die Verbindung XVI. weitgehend dissoziiert. Wenn aber durch die Esterbildung mit der 1-ständigen Hydroxylgruppe die Ringbildung zustande kommt, so bewirkt diese eine Verfestigung des Komplexmoleküls, so daß die Dissoziation zurückgeht und die Verbindung isolierbar wird.

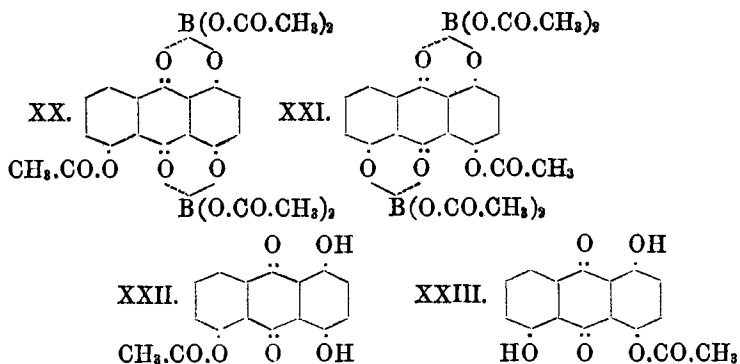
Um die Richtigkeit dieser Annahme zu erproben, haben wir die Verbindungen des Anthrarufins (1.5-Dioxy-anthrachinon) und Chrysazins (1.8-Dioxy-anthrachinon) mit Bor-essigester untersucht. Das erste verbindet sich mit zwei, das zweite mit einem Molekül Bor-essigsäure-anhydrid (Formel XVII. und XVIII.). Darin sehen wir den endgültigen Beweis für das Vorhandensein der Nebenvalenz-Bindung. Denn in dem 1.8-Dioxy-anthrachinon ist die Nebenvalenz-



des Keto-Sauerstoffs durch ein Boratom gebunden, ein zweites Borsäure-Molekül kann infolgedessen nicht mehr aufgenommen werden, während im 1.5-Dioxy-anthrachinon die beiden Sauerstoffatome ihre Nebenvalenzen entfalten können.

Bei kurzem Kochen mit Bor-essigsäure-anhydrid-Lösung erhält man aus Chrysazin den Monoacetyl-boressigester XIX.

In Übereinstimmung mit der Theorie bindet das 1.4.5-Trioxy-anthrachinon nicht 3, sondern 2 Mol. Borsäure, während eine Hydroxylgruppe acetyliert wird. Für eine solche Verbindung gibt es die beiden Möglichkeiten XX. und XXI., je nachdem der eine oder andere der Doppelringe stabiler ist. Die Formel XXI. hat sich als

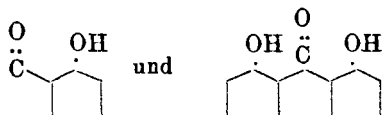


die richtige erwiesen; denn bei der Hydrolyse entsteht das Monoacetyl-trioxy-anthrachinon der Formel XXIII. Diese Konstitution ergibt sich daraus, daß dies Acetylderivat nicht zu einem Dichinon oxydiert werden kann, was bei dem Isomeren XXII. möglich sein müßte.

Die Bildung der Borsäure-ester in Essigsäure-anhydrid-Lösung verrät sich bei den Oxy-anthrachinonen durch charakteristische Änderungen der Farbe und des Spektrums. Darüber sollen umfassendere Untersuchungen vorgenommen werden. Einstweilen sei nur erwähnt, daß alle Di-borsäure-ester durch sehr scharfe und charakteristische Absorptionsstreifen gekennzeichnet sind, von denen anzunehmen ist, daß sie dem durch Nebenvalenz bewirkten Doppelring zugehören. Substituenten, die an anderen Stellen des Anthrachinonkerns eintreten, modifizieren das Spektrum des Chinizarins und 1.5-Dioxy-anthrachinons, ohne es grundsätzlich zu verändern, so daß selbst so hochsubstituierte Derivate, wie die Kermessäure und Carminsäure die Zugehörigkeit zu dieser Reihe noch erkennen lassen. Mit der Ringbildung hängt wohl auch die prächtige Fluoreszenz zusammen, welche diesen Lösungen zu eigen ist, und welche die der Lösungen in konz. Schwefelsäure bei weitem übertrifft. Das  $\alpha$ -Monooxy-anthrachinon gibt mit Bor-essigsäure-anhydrid kein Spektrum mit scharfen Banden und keine sichtbare Fluoreszenz.

Farbvertiefungen treten auch bei Oxy-naphthochinonen und manchen *ortho*-Verbindungen der Benzolreihe in Bor-essigsäure-anhydrid-Lösung auf — ein Zeichen, daß die Bildung komplexer Borsäure-ester eine allgemeinere Reaktion ist.

Es ist bemerkenswert, daß, wie oben erwähnt wurde, die  $\alpha$ -ständige Hydroxylgruppe des Chrysazins schon bei kurzem Erwärmen mit Bor-essigsäure-anhydrid-Lösung acetyliert wird, während sonst  $\alpha$ -ständige Hydroxylgruppen so schwer acetyliert werden. Ein vorläufiger Versuch hat gezeigt, daß dies 1.8-Dioxy-anthrachinon auch beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid allein viel schneller in die Monoacetylverbindung übergeführt wird als 1.5-Dioxy-anthrachinon. Damit die Ursache dieser Erscheinung klar erkennbar ist, müssen erst systematische Untersuchungen über die Beeinflussung der Acetylierungsgeschwindigkeit bei Gruppen von der Form



unternommen werden. Ich neige sehr zu der Ansicht, daß die Erschwerung der Acetylierung und Alkylierung bei *o*-Oxy-ketonen nicht, wie man wohl annimmt, auf sterische Hinderung zurückzuführen ist, sondern auf chemische Beeinflussung und zwar auf lockere Nebenvalenz-Bindung zwischen dem Hydroxyl-Wasserstoff- und dem Keto-Sauerstoff-Atom, wodurch die Hydroxylgruppe in ihrer Reak-

tionsfähigkeit gehemmt wird. Im 1.8-Dioxy-anthrachinon wird nur eine, im 1.5-Dioxy-anthrachinon dagegen werden beide Hydroxylgruppen festgelegt werden können.

Wenn wirklich schon in den freien  $\alpha$ -Oxy-anthrachinonen und nicht nur in deren Salzen solche Nebenvalenz-Beziehungen bestehen, könnte der mit der Salzbildung verknüpfte Farbumschlag nicht auf das Auftreten neuer Nebenvalenzen zurückgeführt werden<sup>1)</sup>. Ich halte eine solche Erklärung für nicht sehr befriedigend; die Ausführungen von Ley<sup>2)</sup> über die Frage der Lichtabsorption bei der Salzbildung scheinen mir beachtenswert zu sein.

### Versuche.

#### Analyse der Bor-essigester der Oxy-anthrachinone.

Alle in Folgendem beschriebenen, aus Bor-essigsäure-anhydrid und Oxy-anthrachinonen erhaltenen Verbindungen lassen sich durch Wasser glatt zerlegen in die in Wasser praktisch unlöslichen Oxy-anthrachinone, Borsäure und Essigsäure. Die entstandene Menge der Oxy-anthrachinone läßt sich durch Absaugen im Gooch-Tiegel, Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 110° genau bestimmen. Dies Verfahren ist einfacher und auch genauer als die Elementaranalyse, da borsäure-haltige organische Stoffe — vermutlich wegen der Bildung von Borcarbiden — nur schwierig verbrennen und, selbst wenn man sie mit Kaliumbichromat überschichtet, oft etwas zu niedrige Kohlenstoffwerte geben.

Es war deshalb nur noch die Aufgabe zu lösen, Borsäure und Essigsäure im Filtrat nebeneinander zu bestimmen. Pictet und Geleznoff<sup>3)</sup> verfahren in der Weise, daß sie die Borsäure mit Baryt fällen und aus dem Filtrat die Essigsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure abdestillieren und im Destillat titrieren. Die Borsäure, für welche es keine befriedigende Fällungsanalyse gibt, bestimmen sie in der Weise, daß sie Bor-essigsäure-anhydrid in der Hitze zerlegen und den Rückstand mit einer gewogenen Menge Magnesiumoxyd glühen. Dies Verfahren war bei unseren Verbindungen nicht ohne weiteres anwendbar; es ist umständlich und wohl auch nicht von allzu großer Genauigkeit. Viel bequemer wäre eine acidimetrische Methode der beiden Säuren nebeneinander mit geeigneten Indicatoren, die auf Grund der sehr verschiedenen Stärke der Essigsäure und Borsäure denkbar wäre.

Dukelski<sup>4)</sup> sagt, daß er geeignete Indicatoren nicht finden konnte, und bestimmte die Essigsäure jodometrisch. Sie ist genügend stark, um aus

<sup>1)</sup> Dagegen Scholl, B. 51, 1419 [1918].      <sup>2)</sup> Ph. Ch. 94, 405 [1920].

<sup>3)</sup> B. 36, 2219 [1913].      <sup>4)</sup> Z. a. Ch. 62, 118 [1909].

Jodid-Jodat-Gemisch Jod auszuscheiden, während die Borsäure dies nicht tut. Doch immerhin ist auch die Essigsäure eine schwache Säure, und die Jodabscheidung verläuft nur träge. Dukelski findet, daß man bei Zimmertemperatur nach 40 Stdn. die Reaktion als abgelaufen betrachten kann, und bekommt auf diese Weise brauchbare Resultate. Sehr befriedigend erscheint auch diese Methode nicht, und es wurde deshalb mit Erfolg die Suche nach geeigneten Indicatoren von neuem aufgenommen.

Wenn man Borsäure in  $\frac{1}{10}$ -Lösung mit Phenol-phthalein als Indicator mit Baryt titriert, so tritt der Farbumschlag ein, wenn etwa  $\frac{1}{4}$  der äquivalenten Menge Baryt zugesetzt ist; auf Zusatz einer genügenden Menge Glycerin oder Mannit läßt sich aber, wie bekannt, die Borsäure sehr scharf mit Phenol-phthalein als Indicator titrieren, da eine Komplexsäure von viel höherer Dissoziationskonstante entsteht. Zur Titration von Essigsäure neben Borsäure aber ist Phenol-phthalein nicht geeignet, da immer ein gewisser Bruchteil der Borsäure mittitriert wird. Man muß für diesen Zweck einen Indicator wählen, dessen Farbumschlag bei einer etwas geringeren Wasserstoff-ionen Konzentration erfolgt. Die Wasserstoff-ionen-Konzentration einer  $\frac{1}{10}$ -Natrium-acetat-Lösung ist, wie sich aus der Dissoziationskonstante der Essigsäure berechnen läßt,  $1,4 \cdot 10^{-9}$ . Aus Indicator-Tabellen<sup>1)</sup> kann man entnehmen, daß Neutralrot, dessen Farbumschlag nach gelb bei  $10^{-9}$  liegt, noch eben zur Titration der Essigsäure geeignet sein könnte. Der Versuch bestätigte dies. Eine  $\frac{1}{10}$ -Natriumacetat-Lösung wird durch Neutralrot gelb gefärbt. 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Essigsäure bewirkt Umschlag nach rot. 25 ccm einer annähernd  $\frac{1}{10}$ -Essigsäure, die mit Phenol-phthalein als Indicator 25.20 ccm  $\frac{1}{10}$ -Baryt verbrauchten, gaben mit Neutralrot Folgendes: Bei 25.0 ccm beginnt das Rot zu verblässen, bei 25.1 ganz verblaßt, bei 25.15 scharfer Umschlag nach gelb. Borsäure in nicht zu großen Konzentrationen stört die Lage des Umschlagpunktes nicht nennenswert: 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natriumacetat + Neutralrot, Farbe gelb, Zusatz von 12.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Borsäure blaßrot, mit 0.2 ccm Baryt gelb.

Daraus ergibt sich eine Titrationsmethode von Essigsäure und Borsäure nebeneinander. Man titriert zuerst die Essigsäure mit Neutralrot als Indicator auf gelb, setzt dann Mannit und Phenol-phthalein zu und titriert weiter auf rosa.

Folgendes Beispiel ergibt die Genauigkeit dieses Verfahrens: 12.5 ccm einer Borsäure-Lösung, die für sich mit Mannit Zusatz und Phenol-phthalein 12.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Baryt verbrauchten, wurden mit 25 ccm Essigsäure (= 25.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Baryt) gemischt. Indicator Neutralrot, Umschlag nach gelb bei 25.3 ccm Baryt; auf Zusatz von 1.5 g Mannit Rückumschlag nach rot wegen Bildung der Komplexsäure, nach Zusatz von etwas Baryt verblaßt dies wieder; nun Zugabe von Phenol-phthalein; Umschlag nach rosa bei 38.0 ccm Baryt. Für die Borsäure demnach verbraucht 12.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

Alle im Folgenden beschriebenen Bor-essigester der Oxy-anthraquinone wurden demnach in der Weise analysiert, daß die durch

<sup>1)</sup> z. B. Salm, Ph. Ch. 57, 500 [1907].

Hydrolyse erhaltenen Oxy-anthrachinone gewogen (in den Analysen als Rückstand bezeichnet) und im Filtrat Essigsäure und Borsäure titriert wurden.

Zur Darstellung des Bor-essigsäure-anhydrids ist es vorteilhafter, die Borsäure langsam in kleinen Portionen in das fast zum Sieden erhitzte Essigsäure anhydrid einzutragen, die Borsäure-Krystalle zerteilen sich zuerst zu einer milchigen Trübung und gehen dann in Lösung. Bei Darstellung größerer Mengen ist die Methode von Pictet und Geleznoff — Mischen der Borsäure mit dem Essigsäure-anhydrid und darauffolgendes Erhitzen — wegen der zu lebhaften Reaktion unbequem.

### 1-Oxy-anthrachinon-boessigester (XII).

0.3 g Bor essig-äure-anhydrid werden in 6 ccm Essigsäure-anhydrid in der Hitze gelöst, 0.2 g 1-Oxy-anthrachinon<sup>1)</sup> zugegeben und erwärmt, bis alles mit orangeroter Farbe gelöst ist. Beim Erkalten krystallisiert der Ester in orangeroten Tafeln aus. Man saugt ab, wäscht mit halbgesättigter Bor-essigsäure-anhydrid-Lösung, dann mit absol. Äther und trocknet 1—2 Stdn. im Exsiccator. Man kann die Substanz aus verd. Bor-essigsäure-anhydrid Lösung umkrystallisieren. Durch andere Lösungsmittel, auch durch nicht Borsäure haltiges Essigsäure-anhydrid, wird sie leicht gespalten. Wasser hydrolysiert sehr rasch, an feuchter Luft ist die Substanz nicht haltbar. Beim Erhitzen Zersetzung ohne bestimmbaren Schmelzpunkt.

Zur Analyse übergießt man mit etwa 25 ccm Wasser, läßt einige Zeit stehen, saugt das abgeschiedene Oxy-anthrachinon ab, wäscht mit Wasser, trocknet es bei 110° und titriert im Filtrat, wie oben beschrieben, Essigsäure und Borsäure nebeneinander.

0.1066 g Sbst.: 0.0671 g Rückstand, 6.2 und 3.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. —  
0.1492 g Sbst.: 0.0950 g Rückstand, 8.5 und 4.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>B. Ber. 0.0671 bezw. 0.0950 g Rückstand; 6.06 und 3.03 bezw. 8.48 und 4.24 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

In diesem einen Fall wurde auch eine Verbrennung ausgeführt; auch bei Übersichten der Substanz mit Kaliumbichromat erhält man etwas zu niedere Werte für Kohlenstoff.

0.1367 g Sbst.: 0.3077 g CO<sub>2</sub>, 0.0431 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>B. Ber. C 61.35, H 3.72.

Gef. » 60.99, » 3.53.

---

<sup>1)</sup> Der Freundlichkeit der Direktion der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. verdanke ich zahlreiche sehr reine Präparate von Oxy-anthrachinonen, die zu diesen Untersuchungen dienten.

Bei der Analyse der Substanz zeigte sich, daß viel zu niedrige Werte für Essigsäure erhalten wurden, wenn man sie lange im Exsiccator liegen läßt; sie spaltet dabei allmählich Essigsäure-anhydrid ab, dabei verändert sich die Farbe nach braun. Es wurden deshalb 0.1672 g im Xylobad im Vakuum unter Abschluß von Feuchtigkeit erhitzt; der nach erreichter Gewichtskonstanz eingetretene Verlust (0.0504 g, ber. 0.0487 g) zeigte, daß die beiden Essigsäure-Reste abgespalten waren; der Rückstand, 1-Oxy-anthrachinon-metaborsäure-ester,  $C_{14}H_7O_2 \cdot O \cdot B \cdot O$ , von brauner Farbe, noch die Krystallstruktur des Ausgangsmaterials zeigend, ist erheblich beständiger gegen Wasser und muß zur Hydrolyse mit Wasser erwärmt werden. Die Analyse zeigte die Abwesenheit von Essigsäure.

0.0900 g Sbst.: 0.0778 g Rückstand, 0.0 und 3.6 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

$C_{14}H_7O_4B$ . Ber. 0.0806 g Rückstand, 0.0 und 3.6 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

### 2-Oxy-anthrachinon und Essigsäure-anhydrid.

Während die gelbe Farbe einer Lösung von 1-Oxy-anthrachinon in Essigsäure-anhydrid sich auf Zusatz von Bor-essigsäure-anhydrid zu orangerot vertieft, verblaßt die Farbe des 2-Oxy-anthrachinons, und beim Erkalten der einige Zeit gekochten Lösung krystallisiert das 2-[Acetyl-oxy]-anthrachinon<sup>1)</sup> in feinen, blaßgelblichen Nadeln aus, die bei 159° schmelzen.

### Chinizarin-di-boressigester (XIV.).

1 g Bor-essigsäure-anhydrid, 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 0.75 g Chinizarin werden bis zur Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Während sich Chinizarin in Essigsäure-anhydrid mit orangeroter Farbe und schwacher Fluorescenz löst, nimmt die Bor-essigsäure-anhydrid enthaltende Lösung eine leuchtend carmoisinrote Farbe mit ganz intensiver und prächtiger Fluorescenz an. Beim Erkalten krystallisiert der Ester in rubinroten, derben Krystallen aus, die in derselben Weise zur Analyse vorbereitet werden, wie der Bor-essigester des 1-Oxy-anthrachinons. Sie sind gegen Wasser etwas beständiger als diese Verbindung, werden aber auch schon in der Kälte sehr leicht gespalten, was an der Farbänderung ohne weiteres zu erkennen ist.

0.3314 g Sbst.: 0.1600 g Rückstand, 26.8 und 13.1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. —  
0.4208 g Sbst.: 0.2029 g Rückstand, 33.8 und 17.0 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

$C_{22}H_{18}O_{12}B_2$ . Ber. 0.1603 bzw. 0.2036 g Rückstand, 26.7 und 13.35  
bzw. 33.9 und 16.95 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

<sup>1)</sup> A. 212, 52 [1882].

Chinizarin-di-metaborsäure-ester,  $C_{14}H_6O_2(O.B.O)_2$ .

Im Exsiccator verliert der Bor-essigester des Chinizarins ständig, aber sehr langsam an Gewicht; auch nach mehreren Tagen ist Gewichtskonstanz noch nicht erreicht. Der Geruch nach Essigsäure-anhydrid ist dabei deutlich wahrzunehmen. Bei höherer Temperatur verläuft diese Abspaltung von Essigsäure-anhydrid erheblich rascher, der Rückstand, Chinizarin-di-metaborsäure-ester, hat rostbraune Farbe, ist weniger empfindlich als das Ausgangsmaterial, wird aber auch durch kaltes Wasser zerlegt. Man erhält Chinizarin und Borsäure, aber keine Essigsäure.

Zur quantitativen Bestimmung wurde 0.9968 g des Bor-essigesters im Xylolbad mit der Quecksilberpumpe evakuiert. Nach erreichter Konstanz wog der Rückstand 0.5776 g (ber. 0.5868 g). Dieser Rückstand wurde in der üblichen Weise durch Hydrolyse analysiert.

0.1521 g Sbst.: 0.1202 g Rückstand, 0.0 und 10.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.  
 $C_{14}H_6O_6B_2$ . Ber. 0.1246 g Rückstand, 0.0 und 10.36 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

#### Alizarin-1-boressigester (XIII.).

Man löst 4 g Bor-essigsäure-anhydrid in 10 ccm Essigsäure-anhydrid, läßt auf 40–50° abkühlen, wobei meist etwas Bor-essigsäure-anhydrid auskrystallisiert, gibt 1 g fein verteiltes Alizarin zu und erwärmt noch kurze Zeit nicht höher als 50°, bis alles Alizarin gelöst ist. Aus der dunkelrot gewordenen Lösung scheiden sich beim Erkalten im Laufe mehrerer Stunden tiefrote Krystalle ab, die sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit sind. Aus völlig wasser- und alkohol-freiem Chloroform lassen sie sich umkrystallisieren. Sie zerfallen mit kaltem Wasser sehr schnell in 1 Mol. Alizarin, 1 Mol. Borsäure und 2 Mol. Essigsäure.

0.2496 g Sbst.: 0.1648 g Rückstand, 13.6 und 6.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. —  
 0.3982 g Sbst.: 0.2626 g Rückstand, 21.6 und 10.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

$C_{18}H_{12}O_6B$ . Ber. 0.1638 bzw. 0.2597 g Rückstand, 13.56 und 6.78  
 bzw. 21.6 und 10.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

#### 2-Acetyl-alizarin-1-boressigester.

Erhitzt man 1 g Alizarin mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 2 g Bor-essigsäure-anhydrid zum Sieden, so löst es sich erst mit dunkelroter Farbe, die dann in gelbbraun übergeht. Zuweilen scheiden sich bei längerem Erhitzen in geringer Menge dunkelblaue bis braunschwarze Krystalle ab, die man durch Filtration entfernt. Sie wurden nicht weiter untersucht. Bei langsamem Erkalten der Lösung erhält man den Ester in orangeroten Krystallen. Sind diese, was zuweilen beobachtet wurde, mit gelben Durchwachsungen durchsetzt, so kry-

stallisiert man sie aus einer etwa  $\frac{1}{10}$ -Bor-essigsäure-anhydrid-Lösung um. Andere Lösungsmittel sind wegen der leichten Spaltbarkeit des Esters nicht ratsam. Waschen und Trocknen wie gewöhnlich. Diese Substanz wird durch kaltes Wasser leicht gespalten in Essigsäure, Borsäure und 2-Acetyl-alizarin vom Schmp. 198°<sup>1)</sup>. Zum Nachweis, daß bei dieser Hydrolyse ausschließlich Acetyl-alizarin und nicht nebenher noch Alizarin entsteht, prüft man in der Weise, daß man das Spaltprodukt in Chloroform löst und mit Dinatriumphosphat-Lösung durchschüttelt. 2-Acetyl-alizarin färbt die Phosphatlösung nicht an, während Alizarin sich mit blutroter Farbe darin löst.

0.2496 g Sbst.: 0.1734 g Rückstand, 12.3 und 6.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. —  
0.3464 g Sbst.: 0.2372 g Rückstand, 16.8 und 8.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>9</sub>B. Ber. 0.1717 bzw. 0.2383 g Rückstand, 12.2 und 6.2  
bzw. 16.88 und 8.44 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

Auch wenn man Alizarin mit Bor-essigsäure-anhydrid-Lösung einige Zeit auf Wasserbad-Temperatur erwärmt, wird die  $\beta$ -ständige Hydroxylgruppe acetyliert, und man erhält dieselbe Substanz. Die zweite Analyse ist mit einem auf diese Weise hergestellten Präparat ausgeführt.

#### Purpurin-1.4-di-boessigester (XV).

Um die Acetylierung der  $\beta$ -ständigen Hydroxylgruppe zu vermeiden, darf auch hier eine Temperatur von 50° nicht überschritten werden. Man gibt zu einer Lösung von 2 g Bor-essigsäure-anhydrid in 5 ccm Essigsäure-anhydrid bei 50° eine Lösung von 1 g Purpurin in 5 ccm Essigsäure-anhydrid zu, schüttelt kurz um, filtriert rasch und läßt erkalten. Der Ester krystallisiert rasch und reichlich in purpurroten Krystallen aus. Er wird durch kaltes Wasser sehr leicht in freies acetylfreies Purpurin, Essigsäure und Borsäure zerlegt.

0.1203 g Sbst.: 0.0600 g Rückstand, 9.6 und 4.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.  
C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>O<sub>13</sub>B<sub>2</sub>. Ber. 0.0602 g Rückstand, 9.4 und 4.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

#### 2-Acetyl-purpurin-1.4-di-boessigester.

Erhitzt man 2 g Bor-essigsäure-anhydrid mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 1 g Purpurin bis zur Lösung, so krystallisiert beim Erkalten der roten, prächtig fluorescierenden Lösung die Acetylverbindung in dunkelroten bis violettroten Krystallen aus. Diese werden durch längeres Stehen mit kaltem Wasser in Essigsäure, Borsäure und 2-Acetyl-purpurin gespalten. Dies ist identisch mit der von Dimroth und Friedemann<sup>2)</sup> beschriebenen Substanz; orangefarbene Krystalle vom Schmp. 172—173°, deren Chloroform-Lösung Natriumphosphat-Lösung nicht anfärbt.

<sup>1)</sup> Soc. 75, 447 [1899].    <sup>2)</sup> B. 53, 481 [1920].

0.1406 g Sbst.: 0.0750 g Rückstand, 10.2 und 5.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. —  
 0.1577 g Sbst.: 0.0837 g Rückstand, 11.5 und 5.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.  
 $C_{24}H_{20}O_{14}B_2$ . Ber. 0.0756 bzw. 0.0848 g Rückstand, 10.14 und 5.07  
 bzw. 11.4 und 5.7 ccm  $\frac{1}{10}$  Ba(OH)<sub>2</sub>.

#### Anthrarufin-di-boressigester (XVII.).

1.4 g reines Anthrarufin werden mit 2 g Bor-essigsäure-anhydrid in 10 ccm Essigsäure-anhydrid bei Wasserbad-Temperatur gelöst. Nach einiger Zeit geht alles mit roter Farbe und schöner Fluorescenz in Lösung. Beim Erkalten goldgelb irisierende Blättchen. Wasser spaltet in der Kälte in 1 Mol. Anthrarufin, 4 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Borsäure.

0.1200 g Sbst.: 0.0572 g Rückstand, 9.6 und 4.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. —  
 0.4023 g Sbst.: 0.1904 g Rückstand, 32.1 und 16.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.  
 $C_{22}H_{18}O_{12}B_2$ . Ber. 0.0580 bzw. 0.1946 g Rückstand, 9.68 und 4.84  
 bzw. 32.4 und 16.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

#### Chrysazin-mono-boressigester (XVIII.).

1.4 g Chrysazin werden in 10 ccm Essigsäure-anhydrid bei gelinder Wärme gelöst und 2 g Bor-essigsäure-anhydrid zugegeben. Bei langsamem Erkalten der roten, gelbgrün fluorescierenden Lösung hellrote Krystalle mit matt goldgelbem Schimmer. Die Hydrolyse ist hier etwas träger und wird zur Analyse mit warmem Wasser bewerkstelligt. Man erhält wieder unverändertes Chrysazin zurück.

0.1932 g Sbst.: 0.1258 g Rückstand, 10.8 und 5.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. —  
 0.2000 g Sbst.: 0.1299 g Rückstand, 10.7 und 5.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.  
 $C_{19}H_{12}O_8B$ . Ber. 0.1260 bzw. 0.1305 g Rückstand, 10.5 und 5.25  
 bzw. 10.8 und 5.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

#### 8-Acetyl-chrysazin-1-boressigester (XIX.).

Erhitzt man 1.4 g Chrysazin, 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 2 g Bor-essigsäure-anhydrid etwa 5 Min. zum Sieden, so wird die freie Hydroxylgruppe des Chrysazins acetyliert. Die beim Erkalten erhaltenen roten Krystalle werden durch kaltes Wasser in 1 Mol. Monoacetyl-chrysazin, 1 Mol. Borsäure und 2 Mol. Essigsäure zerlegt.

0.2360 g Sbst.: 0.1629 g Rückstand, 11.7 und 5.7 ccm  $\frac{1}{10}$  Ba(OH)<sub>2</sub>. —  
 0.2475 g Sbst.: 0.1698 g Rückstand, 12.2 und 5.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.  
 $C_{20}H_{15}O_9B$ . Ber. 0.1633 bzw. 0.1702 g Rückstand, 11.6 und 5.8  
 bzw. 12.1 und 6.05 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

Das bei der Hydrolyse erhaltene Monoacetyl-chrysazin ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Wenn der Borsäure-ester nicht genügend mit trockenem Äther ausgewaschen wird, erhält man aus ihm durch Spaltung ein nicht ganz reines Acetyl-chrysazin, das sich in

Eisessig mit gelbgrüner Farbe löst und daraus in gelbgrünlichen, feinen Nadeln krystallisiert. Auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren ist der grünliche Farbton, der durch eine minimale Verunreinigung verursacht wird, nicht zu beseitigen. Die Substanz wird aber leicht rein erhalten, wenn man ihre Lösung in Eisessig mit etwas Bleitetraacetat versetzt, das die Verunreinigung durch Oxydation beseitigt. Die auf diese Weise erhaltene oder auch die aus völlig gereinigtem Borsäure-ester erhaltene Substanz krystallisiert aus Eisessig entweder in orangegelben Prismen, die bei  $178^{\circ}$  schmelzen, oder in citronengelben Nadeln, die bei  $179^{\circ}$  schmelzen. Beide Modifikationen lassen sich durch Impfen ineinander überführen.

Zum Zwecke der Analyse wurde eine Acetylbestimmung ausgeführt. Die Substanz wurde in Wasserstoff-Atmosphäre mit kohlensäure-freier Natronlauge verseift und nach Ansäuern mit Phosphorsäure die Essigsäure überdestilliert und titriert.

0.1658 g Sbst.: 5.8 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. — 0.2206 g Sbst.: 7.7 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. 5.87 bezw. 7.8 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

#### 4-Acetyl-1.4.5-trioxyanthrachinon-1.5-di-boressig- ester (XXI).

Erhalten durch Kochen von 0.65 g 1.4.5-Trioxo-anthrachinon, 0.7 g Bor-essigester in 10 ccm Essigsäure-anhydrid während 2—3 Min. Beim Erkalten der violettstichig roten Lösung erhält man rostbraune Krystalle mit goldgelbem Schimmer, die durch Wasser hydrolytisch gespalten werden.

0.3175 g Sbst.: 0.1700 g Rückstand, 22.5 und 11.6 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.  
C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>14</sub>B<sub>2</sub>. Ber. 0.1708 g Rückstand, 22.9 und 11.45 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

Das 4-Acetyl-1.4.5-trioxy-anthrachinon wurde aus Eisessig in roten Nadeln erhalten, die eine durch Krystallisation nur schwer zu beseitigende Verunreinigung enthalten. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Chloroform, bequemer durch Versetzen der Eisessig-Lösung mit etwas Bleitetraacetat, erhält man sie rein in gelben Nadeln vom Schmp.  $165^{\circ}$ .

Acetylbestimmung: 0.4600 g Sbst: 15.6 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. 15.4 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

Die Acetylverbindung läßt sich in Eisessig-Lösung mit Bleitetraacetat nicht zu einem Dichinon oxydieren.