

Sdp.  $215-230^{\circ}$ ,  $d^{20} = 0.9195$ ,  $\alpha_D = 5.6^{\circ}$ . Das Öl reagierte nur langsam mit Semicarbazid-Mischung. Schmp. des in alkoholischer Lösung inaktiven Semicarbazons  $206^{\circ}$ . Auch hier dürfte Isothujon-Semicarbazone vorliegen.

Der zuletzt beschriebene Versuch hat gezeigt, daß Tanaceton unter der Einwirkung von Natrium in der Hitze sehr leicht verändert wird. Man muß daher annehmen, daß die aus dem Sabinol unter der Einwirkung von Al-Isopropylat und Natrium entstandenen Ketone sekundär aus dem primären Umlagerungsprodukt Tanaceton gebildet werden.

## 12. Roland Scholl, Sigfrid Hass und Hans Kurt Meyer: Über Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure und einige einfache und gemischte Anthrachinon-carbonsäure-anhydride.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 23. November 1928.)

Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure ist, obwohl als Ausgangsstoff für mancherlei Synthesen der Beachtung wert, nicht bekannt. Von dem einen von uns war sie mit Christian Seer und Otto Dischendorfer schon vor 15 Jahren aus 1,5-Diamino-anthrachinon dargestellt, aber in so kümmerlicher Ausbeute erhalten worden, daß von einer Beschreibung abgesehen wurde<sup>1)</sup>. Man kann sie aus 1,5-Diamino-anthrachinon oder aus 5-Nitro-anthrachinon-1-carbonsäure gewinnen. Wir haben neuerdings beide Wege beschritten und den ersten, der früher große Schwierigkeiten bereitete, so geebnet, daß man 1,5-Diamino-anthrachinon jetzt leicht in einer Ausbeute von gegen 60% in reine Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure überführen kann.

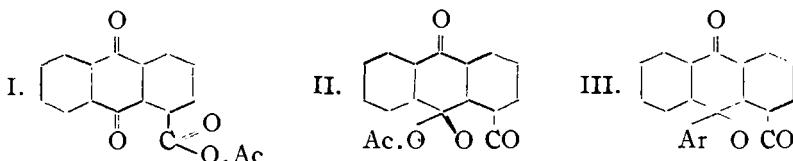
Bei Untersuchung dieser Säure haben wir gefunden, daß sie, mit Essigsäure-anhydrid erwärmt, in ein gemischtes Säure-anhydrid übergeht, das im Gegensatz zu der in organischen Mitteln fast unlöslichen Säure verhältnismäßig leicht löslich ist. Ein gleiches Verhalten gegen Essigsäure-anhydrid zeigen Anthrachinon-1-carbonsäure und 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure, während Anthrachinon-2-carbonsäure aus siedendem Essigsäure-anhydrid unverändert auskristallisiert. Beim Erhitzen zerfallen die gemischten Anhydride in Essigsäure-anhydrid und die einfachen Anhydride der entsprechenden Anthrachinon-carbonsäuren, was dem Verhalten des Benzoe-, sowohl als auch des [o-Benzoyl-benzoe]-essigsäure-anhydrids u. a. entspricht. Durch Kochen der gemischten Säure-anhydride mit konz. Essigsäure werden die Anthrachinon-carbonsäuren in Freiheit gesetzt.

Es ist die Frage aufzuwerfen, ob diese [Anthrachinon-carbonsäure]-essigsäure-anhydride und die daraus erhältlichen einfachen Anhydride normale Säure-anhydride (I) sind oder einer Oxy-lacton-Form II entsprechen, wie sie für die gemischten Anhydride der Aldehyd- und Keton-säuren (Lävulinsäure, o-Benzoyl-benzoesäure u. a.) mit Essigsäure befürwortet wird<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Die damaligen Ergebnisse sind in diese Arbeit übernommen worden.

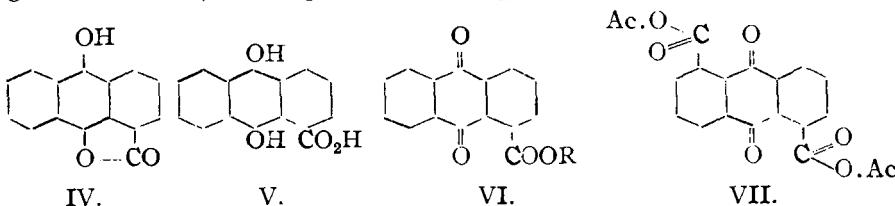
<sup>2)</sup> vergl. auch die Anhydrid-Formel von van der Haar, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 321 [1928].

und mit Rücksicht auf die eben erwähnte Tatsache, daß Anthrachinon-2-carbonsäure aus Essigsäure-anhydrid unverändert auskristallisiert<sup>2a)</sup>, auch für unsere Anhydride befürwortet werden könnte. Wir haben unsere gemischten und einfachen Anhydride daraufhin untersucht. Sie sind von hell-gelber Farbe wie die Mehrzahl der freien Säuren, während die von uns dargestellten arylierten Lactone vom Typus III, über die wir in einer späteren Arbeit berichten, als weiß zu bezeichnen sind.



Außerdem geben unsere gemischten und einfachen Anhydride in absolutem Alkohol mit Natrium-amalgam olivgrüne, luft-empfindliche Lösungen ähnlich dem Anthrachinon und werden durch alkalisches Natriumhydrosulfit sehr leicht verküpft. Durch Natriumhydrosulfit in Eisessig oder in Wasser werden sie in die charakteristischen roten Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäure-lactone IV, durch Natriumhydrosulfit in verd. Ammoniak in deren blaue Ammoniumsalze verwandelt, Verbindungen, über die demnächst berichtet werden soll. Daneben entstehen die entsprechenden Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäuren V.

Die Lacton-Bildung besagt dasselbe wie Ester-Bildung aus Phenol und normalem Säure-anhydrid. Sie stellt außerdem unsere Anhydride den sich gegen Natriumhydrosulfit gleich verhaltenden Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäure-estern an die Seite, für die wir die normale Struktur VI durch Darstellung aus den entsprechenden Anthracen- $\alpha$ -carbonsäure-estern sehr wahrscheinlich gemacht haben (s. eine spätere Mitteilung).



Nicht beantworten können wir die nicht uninteressante Frage nach der Struktur bzw. dem Molekulargewichte des durch Erhitzen des gemischten Essig-[anthrachinon-1,5-dicarbonsäure]-anhydrids VII von uns erhaltenen einfachen Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure-anhydrids, weil es infolge seiner geringen Löslichkeit auch in hochsiedenden Mitteln einer Molekulargewichts-Bestimmung nicht zugänglich ist. Der verhältnismäßig niedere Schmelzpunkt von etwa 336° spricht für das einfachste Molekulargewicht, also für die Formel mit einer Sauerstoff-Brücke zwischen den Carboxyl-Kohlenstoffen in den Stellungen 1 und 5. Diese Annahme bereitet keine Schwierigkeit, wenn man sich die Anschauungen von Kaufler<sup>3)</sup> und

<sup>2a)</sup> Nenerdings haben wir einen Fall aufgefunden, in dem auch eine  $\beta$ -Carbonsäure mit größter Leichtigkeit ein gemischt's Anhydrid mit Essigsäure gibt.

<sup>3)</sup> A. 351, 154 [1907], B. 40, 3250 [1907].

Schlenk<sup>4)</sup> über die Ringneigung in aromatischen Ringsystemen zu eigen macht.

Wir nehmen daher an, daß unsere Anhydride dem normalen Typus I entsprechen. Eine endgültige Entscheidung kann aber wohl nur durch spektrographische Untersuchungen herbeigeführt werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure.

a) Aus 1.5-Diamino-anthrachinon: Man braucht ein vollkommen reines 1.5-Diamino-anthrachinon. Entweder man reinigt das aus technischem 1.5-Dinitro-anthrachinon erhältliche Diamino-anthrachinon über das in konz. Schwefelsäure schwer lösliche Sulfat<sup>5)</sup>, was ziemlich umständlich ist, oder benutzt besser das aus dem leicht in reiner Form zugänglichen anthrachinon-1.5-disulfonsaurem Kalium<sup>6)</sup> mit Ammoniak unter Druck bei Gegenwart geeigneter Oxydationsmittel<sup>7)</sup> gewonnene Diamin. Das durch Umkrystallisieren aus Nitro-benzol gereinigte Diamin schmilzt scharf bei 310° (unkorr.), 318—319° (korrig.).

In einer Zeit, als uns reines 1.5-Diamino-anthrachinon auf anderem Wege schwer zugänglich war, haben wir es auch aus dem leicht erhältlichen reinen 1.5-Dichlor-anthrachinon über das 1.5-Di-p-toluol-sulfamido-anthrachinon nach der Methode von Ullmann<sup>8)</sup> dargestellt, ein Weg, der für gewöhnlich zu umständlich ist.

1.5-Di-p-toluol-sulfamido-anthrachinon,  
 $C_9H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5(CO)_2 \cdot C_6H_5 \cdot NII \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$   
 (bearbeitet mit Willy Winkler).

Aus 22 g 1.5-Dichlor-anthrachinon<sup>9)</sup>, 29 g p-Toluol-sulfamid, 12 g Kaliumcarbonat und 0.2 g Kupferacetat mit 200 ccm Nitro-benzol nach Ullmanns Methode (a. a. O.). Das rotbraune Rohprodukt (39 g) wurde durch Umkrystallisieren aus Nitro-benzol gereinigt. Goldglänzende Tafeln. Schmilzt bei 310—311°.

0.1760 g Sbst.: 0.1453 g BaSO<sub>4</sub> —  $C_{28}H_{22}O_8N_2S_2$  (546.5). Ber. S 11.73. Gef. S 11.35.

Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit 18 Tln. konz. Schwefelsäure auf 50—60° usw. (s. Ullmann, a. a. O.) erhielten wir daraus das 1.5-Diamino-anthrachinon und reinigten es durch Umkrystallisieren aus Nitro-benzol.

#### 1.5-Dicyan-anthrachinon.

Man beschickt einen gut 2 l fassenden Glasstutzen mit 1500 ccm konz. Schwefelsäure, trägt unter Benutzung einer Rührvorrichtung 150 g reines 1.5-Diamino-anthrachinon ein, kühlt die warm gewordene Lösung von außen auf 10° ab, fügt 100 g gut getrocknetes und gepulvertes Na-Nitrit in Anteilen hinzu, so daß die Temperatur nicht über 25° steigt, und röhrt noch  $\frac{1}{2}$  Stde. bei einer Innen-Temperatur von 10—15°. Ein Tropfen der Lösung, mit Wasser verrieben, soll nunmehr nur gelbliches Diazoniumsulfat,

<sup>4)</sup> A. 463, 125 [1928]. Siehe dagegen Bragg, Proceed. Physical Soc. London 34, 33 (1922), 35, 167 (1923); C. 1924, II 1155. — v. Euler, Brunius, Svensk Kem. Tidskr. 40, 233 (1928); C. 1928, II 2343. <sup>5)</sup> Noelting, Wortmann, B. 39, 638 [1906].

<sup>6)</sup> R. E. Schmidt, B. 37, 66, 69 [1904].

<sup>7)</sup> Bad. Anilin- u. Soda-Fabr., Dtsch. Reichs-Pat. 256515 (1911). — Ciba, Dtsch. Reichs-Pat. 391073 (1921). <sup>8)</sup> A. 381, 17 [1911].

<sup>9)</sup> Ullmann, Knecht, B. 44, 3125 [1911]; Dtsch. Reichs-Pat. 205195.

aber kein rotes 1,5-Diamino-anthrachinon mehr ausscheiden. Andernfalls fügt man noch etwas festes  $\text{NaNO}_2$  unter weiterem Rühren hinzu. Man kühlt nun die Lösung auf 0° ab und gießt sie auf 6 kg zerkleinertes Eis. Das sehr schwer lösliche Bis-diazonium-bisulfat<sup>10)</sup> scheidet sich in gelblichen Krystallen ab. Man läßt absitzen, saugt die Flüssigkeit ab und wäscht kurz mit eiskalter, gesättigter Glaubersalz-Lösung nach.

Der Krystallkuchen des Bis-diazonium-bisulfates wird in 6 l Wasser fein aufgeschlämmt, in eine stark gerührte, aus 325 g Kupfervitriol in 1,5 l Wasser und 375 g reinem Cyankalium in 750 ccm Wasser bei 40—50° wie üblich bereitete Kalium-kupfer-cyanür-Lösung in einem emaillierten 12-Liter-Gefäß so rasch eingetragen, als die Schaumbildung erlaubt bzw. als der Schaum durch den mit einem Flügel über der Flüssigkeits-Oberfläche wirkenden Rührer zerschlagen wird. Das Eintragen erfolgt zweckmäßig durch ein mit aufgesetztem Trichter versehenes, tief in die Lösung eintauchendes, etwa 2 cm weites Glasrohr, da das Diazoniumsalz sonst leicht in dem Schaume hängen bleibt. Das Reaktionsgemisch wird dabei dauernd auf etwa 50—60° gehalten. Nach dem Eintragen kocht man unter weiterem starken Röhren  $\frac{1}{2}$  Stde., saugt von dem schokoladenbraunen Niederschlage ab, kocht diesen erst mit Wasser, dann so lange mit 10-proz. Salpetersäure aus, bis er kupfer-frei und gelb geworden ist<sup>11)</sup>. Ausbeute an trockenem Produkt etwa 150 g.

Für die Weiterverarbeitung auf reine Dicarbonsäure ist dieses gelbe Rohnitril (A) sehr gut geeignet (s. unten). Will man es selbst in reiner Form haben, so krystallisiert man entweder erst aus siedendem Chinolin, dann aus siedendem Nitro-benzol oder sublimiert es im Vakuum, was in beiden Fällen mit großen Verlusten verbunden ist. Das Nitril sublimiert in gold-gelben Krystallblättern, wird von einem in geringer Menge anhaftenden roten Oxy-anthrachinon (?) durch verd. kalte Natronlauge befreit und schließlich aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Es bildet gelbe, glänzende Blätter, beginnt bei 370° sich zu schwärzen und bei etwa 390° unt. Zers. zu schmelzen.

0.0961 g Sbst.: 0.2611 g  $\text{CO}_2$ , 0.0218 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 74.41, H 2.34. Gef. C 74.10, H 2.54.

1,5-Dicyan-anthrachinon ist schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, ziemlich leicht in siedendem Nitro-benzol, leicht in siedendem Chinolin. Die alkalische Hydrosulfit-Küpe ist grün und gibt mit Luft einen violetten Niederschlag<sup>12)</sup>.

Das reine Nitril läßt sich in üblicher Weise leicht in ebenfalls reine

#### Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure

verwandeln. Man erhitzt 1 Tl. Nitril mit 16 Tln. mäßig konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (aus 12 Tln. englischer  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 4$  Tln.  $\text{H}_2\text{O}$ ) 5 Min. unter Rückfluß zum Sieden, versetzt nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Wasser, zieht den

<sup>10)</sup> siehe Scholl, Kačer, B. 37, 4186 [1904]. — Gattermann, A. 393, 167 [1912].

<sup>11)</sup> Durch Ausziehen mit heißem Ammoniak oder noch besser mit Cyankalium kommt man rascher zum Ziele. Vielleicht dürfte sich empfehlen, von Anfang an mit einer größeren Menge Cyankalium zu arbeiten. In der Reaktion entsteht anscheinend ein stark saures Oxy-anthrachinon, das zur Abscheidung von Kupfercyanür Veranlassung gibt.

<sup>12)</sup> Wir haben diesem Niederschlag, der wahrscheinlich ein freies organisches Radikal darstellt, noch nicht untersucht.

Niederschlag mit kaltem Ammoniak aus, kocht die Lösung mit Tierkohle und filtriert. Beim Versetzen des heißen Filtrats mit Salzsäure fällt die Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure in farblosen, glänzenden, mikroskopischen Nadeln. Die Ausbeute, auf Nitril berechnet, ist fast quantitativ; auf das 1.5-Diamino-anthrachinon berechnet, beträgt sie aber nur etwa 6% der Theorie.

Das gelbe Rohnitril (A, s. o.) gibt, in derselben Weise wie das reine Nitril mit  $H_2SO_4$  behandelt, eine schwarzbraune Säure, die nach Versuchen von Willy Winkler durch wiederholtes Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung mit Tierkohle aus dem farblos gewordenen Filtrat durch Salzsäure in weißen, glänzenden Krystallen ausgefällt werden kann. Man braucht aber dazu 6—7 Tl. Tierkohle auf 1 Tl. Rohsäure und muß von letzterer etwa 70% Verlust in Kauf nehmen.

Der beste Weg zur Bereitung der reinen Säure ist die Verseifung des gelben Rohnitrils A mit konz. Natronlauge und Reinigung der Rohsäure mit konz. Salpetersäure. Man teigt das aus 150 g 1.5-Diamino-anthrachinon erhaltene, feuchte Rohnitril in einer Porzellanschale mit Wasser auf 1.2 kg an und verteilt darin 450 g reines Ätnatron, dessen Lösungswärme hinreicht, um die Reaktion einzuleiten. Sobald die in Bewegung gehaltene Masse genügend dünnflüssig ist, heizt man an und kocht schließlich, bis die dunkel-violette Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht, was in weniger als  $\frac{1}{2}$  Stde. der Fall ist. Man verdünnt mit heißem Wasser auf etwa 3 l und fällt die rohe Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure in der Hitze mit konz. Salzsäure, wodurch die Masse leicht filtrierbar wird. Mit Wasser ausgekocht, säure-frei gewaschen und bei  $120^{\circ}$  getrocknet, bildet sie ein hellbraunes Pulver. Ausbeute etwa 85% der Theorie.

Diese rohe Säure enthält u. a. ein Nebenprodukt, wahrscheinlich 5-Oxy-anthrachinon-1-carbonsäure, von dem sie durch fraktionierte Fällung ihrer neutral gekochten ammoniakalischen Lösung mit Kupfervitriol-Lösung getrennt werden kann, wobei das Nebenprodukt zuerst als dunkelgrauer, die Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure zuletzt als ganz hellgrüner Niederschlag fällt.

Viel einfacher reinigt man die rohe Säure durch 3–4-stdg. Kochen mit 28 Tln. konz. Salpetersäure vom spezif. Gew. 1.35, wobei nur die Nebenprodukte angegriffen werden und in Lösung gehen, während die 1.5-Dicarbonsäure hellgelbe Farbe und krystalline Struktur annimmt. Man saugt ab, wäscht mit konz. Salpetersäure, dann mit Wasser nach, löst den Rückstand in verd. Ammoniak und fällt heiß mit verd. Salzsäure. Die 1.5-Dicarbonsäure scheidet sich dabei in bis 1 cm langen, gelblichen Nadeln aus. Ausbeute 70% der Rohsäure oder gegen 60%, ber. auf 1.5-Diamino-anthrachinon.

Ein gutes Reinigungsverfahren für die Säure geht auch über das unten beschriebene, leicht zu reinigende Säure-chlorid. Bei mehrständigem Kochen mit Eisessig geht dieses quantitativ in die sich aus der siedenden Lösung krystallinisch ausscheidende Dicarbonsäure über.

0.1762 g Sbst. (aus reinem Nitril durch  $H_2SO_4$ ): 0.4180 g  $CO_2$ , 0.0485 g  $H_2O$ .  
 $C_{16}H_8O_6$  (296.1). Ber. C 64.84, H 2.72. Gef. C 64.70, H 3.08.

Die Säure ist bei  $390^{\circ}$  noch nicht geschmolzen, wird aber oberhalb  $300^{\circ}$  allmählich rot, wahrscheinlich durch teilweise Autoreduktion und Bildung des roten, in einer späteren Mitteilung zu beschreibenden Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure-dilactons. Die Löslichkeit der Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure in Wasser und den gebräuchlichen organischen

Mitteln ist sehr gering. Die Lösungen in Alkalilaugen sind fast farblos. Das Kaliumsalz scheidet sich aus sehr konzentrierter, neutraler, wässriger Lösung in flimmernden, fast farblosen Krystallen, das Pyridiniumsalz aus Pyridin in gelblichen, viereckigen, schiefwinkeligen, kleinen Tafeln aus.

**Calciumsalz:** Fällt beim Aufkochen der heißen neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorcalcium-Lösung in gelblichen, mikroskopischen Nadeln.

0.1218 g Sbst.: 0.0205 g CaO.

$C_{16}H_6O_6Ca$  (334.1). Ber. CaO 16.79. Gef. CaO 16.83.

#### Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure-chlorid.

(Bearbeitet von Chr. Seer und O. Dischendorfer.)

Durch 2-stdg. Kochen von 3 g Dicarbonsäure mit 30 g  $POCl_3$  und 4.2 g  $PCl_5$  unter Rückfluß. Aus der entstandenen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Chlorid in Krystallen aus, eine weitere Menge wird durch Ligroin gefällt. Durch Absaugen der Flüssigkeit und Waschen mit Ligroin gereinigt, bildet es, im Exsiccator über Paraffin getrocknet, blaßgelbe Rhomboeder und schmilzt bei 260—263° unt. Zers. Ausbeute nahezu quantitativ.

0.1063 g Sbst.: 0.0918 g AgCl.

$C_{16}H_6O_4Cl_2$  (332.9). Ber. Cl 21.69. Gef. Cl 21.36.

Durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig wird das Chlorid in die Dicarbonsäure zurückverwandelt.

#### Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure-dimethylester.

(Bearbeitet von Chr. Seer und O. Dischendorfer.)

Das Dicarbonsäure-chlorid geht bei etwa  $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit reinem Methylalkohol in Lösung. Nach dem Erkalten krystallisiert der in kaltem Methylalkohol sehr schwer lösliche Ester langsam in farblosen, glänzenden Blättern und schmilzt, durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt, bei 236°.

7.756 mg Sbst.: 18.88 mg  $CO_2$ , 2.58 mg  $H_2O$ .

$C_{18}H_{12}O_6$  (324.1). Ber. C 66.65, H 3.73. Gef. C 66.39, H 3.71.

Gibt mit alkalischem Natriumhydrosulfit eine rote Küpe.

#### b) Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure aus 5-Amino-anthrachinon-1-carbonsäure.

(Bearbeitet mit Solon Brissimdj und Wilh. Messe.)

Man diazotiert 35 g 5-Amino-anthrachinon-1-carbonsäure<sup>13)</sup> in 180 ccm konz.  $H_2SO_4$  mit 12 g trocknem  $NaNO_2$  in 100 ccm konz.  $H_2SO_4$  1 Stde. bei 10°, gießt auf 1.5 kg Eis, gibt 220 g Glaubersalz zu, saugt nach  $\frac{1}{2}$  Stde. ab und wäscht mit eiskalter, gesättigter Glaubersalz-Lösung.

Das gelblichgraue Diazoniumsalz wird, in 10 Tln. Wasser aufgeschlämmt, in eine aus 68 g Kupfervitriol, 72 g Cyankalium und 375 g Wasser hergestellte Kalium-kupfer-cyanür-Lösung bei 70° eingetragen, bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung gekocht und die

#### 5-Cyan-anthrachinon-1-carbonsäure

durch verd. Schwefelsäure ausgefällt. Der bräunliche Niederschlag wird mit Wasser, dann mit verd. Salpetersäure ausgekocht, bis er sich als kupfer-frei erweist. Ausbeute 29 g.

<sup>13)</sup> Ullmann, van der Schalk, A. 388, 210 [1912]; Gattermann, A. 393, 177 [1912].

Zur Umwandlung in Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure wurde die feuchte Cyan-carbonsäure mit 15 Tln. 20-proz. Natronlauge gekocht, bis der Ammoniak-Geruch verschwunden war und aus der mit Wasser stark verdünnten Lösung die Carbonsäure in braunen Flocken ausfiel. Die Reinigung erfolgte wie unter Ia).

1.5-Dijod-anthrachinon.  
(Bearbeitet von Chr. Seér.)

Man löst 4 g des wie oben aus reinem 1.5-Diamino-anthrachinon dargestellten Anthrachinon-1.5-bis-diazonium-bisulfats in 150 g Wasser von Zimmer-Temperatur, versetzt mit 8 g Jodkalium in 20 g Wasser, kocht bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung und reinigt durch je 1-maliges Umkristallisieren aus Nitro-benzol und Xylol. Gelbe Nadeln. Schmp. 308 bis 309°.

0.1077 g Sbst.: 0.1086 g AgJ. —  $C_{14}H_6O_2J_2$  (460). Ber. J 55.20. Gef. J 54.51.

Schwer löslich in konz. Schwefelsäure gelb. Gibt mit alkalischem Hydro-sulfit eine rote Lösung.

II. Essigsäure-[anthrachinon-carbonsäure]-anhydride.  
Essigsäure-[anthrachinon-1.5-dicarbonsäure]-anhydrid (VII).

Entsteht sehr leicht, wenn man die amorphe, an sich sehr schwer lösliche Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 25 Tln. Essigsäure-anhydrid kocht. Sie geht dabei als gemischtes Essigsäure-[anthrachinon-1.5-dicarbonsäure]-anhydrid in Lösung, und dieses scheidet sich beim Erkalten fast quantitativ in schönen, blaßgelben Nadeln aus, die man nach dem Absaugen der Mutterlauge mit trocknem Äther wäscht. Schmilzt bei etwa 202° und beginnt dabei in Essigsäure-anhydrid und Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure-anhydrid zu zerfallen und wieder zu erstarren. Das gemischte Anhydrid wird schon durch verd. Ammoniak in der Kälte langsam in die freien Säuren gespalten.

0.1769 g gemischtes Anhydrid, 3 Stdn. auf 230° erhitzt, verloren 0.0489 g, statt für  $C_{20}H_{12}O_8$  ber. 0.0474 g.

Das zurückbleibende

Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure-anhydrid,  $C_{16}H_6O_5$ , ist blaßgelb, schmilzt bei etwa 336° und ist so schwer löslich, auch in hochsiedenden Mitteln wie Nitro-benzol und Chinolin, daß das Molekulargewicht nach der Siedemethode nicht bestimmt werden kann.

Sowohl das gemischte, als auch das einfache Säure-anhydrid werden durch Erhitzen mit Natriumhydro-sulfit in Wasser oder in Eisessig in das in einer späteren Mitteilung näher zu beschreibende, rote Anthrahydro-chinon-1.5-dicarbonsäure-dilacton verwandelt.

Essigsäure-[anthrachinon-1-carbonsäure]-anhydrid (I).

Man gewinnt dieses gemischte Säure-anhydrid durch 10 Min. langes Kochen von 5 g reiner Anthrachinon-1-carbonsäure mit 60 g Essigsäure-anhydrid. Die heiß filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten 5.5 g des gemischten Anhydrids in tafelförmigen, hellgelben Krystallen aus.

0.1503 g Sbst.: 0.3803 g  $CO_2$ , 0.0470 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{10}O_6$  (294.08). Ber. C 69.37, H 3.45. Gef. C 69.10, H 3.49.

Die Verbindung schmilzt bei  $188-190^{\circ}$ , beginnt bei etwa  $220^{\circ}$  Essigsäure-anhydrid abzugeben und erstarrt dabei allmählich zu Anthrachinon-**I**-carbonsäure-anhydrid (s. unten).

Essigsäure-[anthrachinon-**I**-carbonsäure]-anhydrid erhält an Luft und Licht einen rötlichen Stich. Durch heißes, wäßriges Ammoniak wird es rasch als anthrachinon-**I**-carbonsaures Ammonium gelöst. Trägt man das amorph gemachte, gemischte Anhydrid bzw. seine (heiße) Lösung in Essigsäure-anhydrid in eine wäßrige Lösung von Natriumhydrosulfit (mit oder ohne Zusatz von  $\text{NaHCO}_3$ ) ein und erwärmt gelinde, oder kocht man es kurz mit Natriumhydrosulfit in Eisessig, so erhält man im ersten Falle als unlösliches Pulver, im zweiten in roter Lösung das in einer späteren Mitteilung zu beschreibende rote Anthrahydrochinon-**I**-carbonsäure-lacton (IV). Gibt man zur Aufschämmung des gemischten Anhydrids im Reagensrohr einige Tropfen verd. Ammoniak und sehr wenig Natriumhydrosulfit, so wird die Flüssigkeit olivbraun, beim Schütteln mit Luft blau. Die olivfarbene Lösung enthält das Ammoniumsalz einer Hydro-Verbindung der Anthrachinon-carbonsäure neben dem blauen Ammoniumsalz des roten Anthrahydrochinon-**I**-carbonsäure-lactons (IV). Ersteres wird an der Luft rasch farblos (Bildung von Anthrachinon-carbonsäure), während letzteres durch Luft und Ammoniak verhältnismäßig langsam verändert wird (s. eine spätere Mitteilung).

Kocht man das Essigsäure-[anthrachinon-carbonsäure]-anhydrid (3 g) 1 Stde. mit Nitro-benzol (20 ccm), so scheidet sich beim Erkalten das einfache

#### Anthrachinon-**I**-carbonsäure-anhydrid

in hellgelben Krystallen (2.1 g) aus. Schmp.  $285-287^{\circ}$ . Aus wasserfreiem Pyridin krystallisiert es in rhombischen Blättern.

Wie oben schon erwähnt, geht das gemischte Essigsäure-[anthrachinon-**I**-carbonsäure]-anhydrid auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abgabe von Essigsäure-anhydrid in das einfache Anthrachinon-**I**-carbonsäure-anhydrid über.

0.8551 g gemischtes Säure-anhydrid wurden im Schiffchen in einem kurzen Verbrennungsrohr in einem Luftbade im Stickstoffstrom auf  $220-230^{\circ}$  erhitzt und das abdestillierende Essigsäure-anhydrid in eingestellte methylalkoholische Kalilauge geleitet. Nach  $\frac{3}{4}$  Stdn. war die Reaktion beendet. Der Gewichtsverlust im Schiffchen betrug 0.1494 g, der durch Titration bestimmte Verbrauch an KOH entsprach 0.1469 g Essigsäure-anhydrid statt ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$  0.1483 g.

Das im Schiffchen zurückbleibende Anthrachinon-**I**-carbonsäure-anhydrid wurde für die Analyse aus Nitro-benzol umkrystallisiert.

0.1383 g Sbst.: 0.3757 g  $\text{CO}_2$ , 0.0393 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_7$ . Ber. C 74.06, H 2.90. Gef. C 74.09, H 3.18.

Dieses Anhydrid wird auch von heißem, wäßrigem Ammoniak nur langsam gelöst. Gegen Natriumhydrosulfit in Wasser oder Eisessig oder verd. Ammoniak zeigt es das gleiche Verhalten wie das gemischte Anhydrid mit Essigsäure und bildet Anthrahydrochinon-**I**-carbonsäure-lacton (IV) neben einer hydrierten Anthrachinon-**I**-carbonsäure.

Essigsäure - [2-methyl-anthrachinon-**I**-carbonsäure] - anhydrid  
(entspr. Formel I).

Man kocht 5 g 2-Methyl-anthrachinon-**I**-carbonsäure<sup>14)</sup> mit 60 g reinem Essigsäure-anhydrid, bis nach einigen Minuten alles in Lösung

<sup>14)</sup> Scholl, Wanka, B. 61, 979 [1928].

gegangen ist. Aus der erkalteten Lösung krystallisiert das gemischte Säure-anhydrid in gelblichen Flittern (5 g). Es kann aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert werden. Durch siedenden Eisessig wird langsam Methyl-anthrachinon-carbonsäure zurückgebildet.

0.1536 g Sbst.: 0.3943 g CO<sub>2</sub>, 0.0552 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 70.11, H 3.92. Gef. C 70.01, H 4.02.

Das gemischte Anhydrid beginnt bei 173° zu schmelzen, erstarrt aber vor dem völligen Durchschmelzen unter Abgabe von Essigsäure-anhydrid zu

### 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-anhydrid.

Dieses einfache Säure-anhydrid läßt sich auch durch 1/2-stdg. Kochen des gemischten Anhydrides (3 g) mit Nitro-benzol (20 ccm) erhalten, wobei Essigsäure-anhydrid entweicht. Beim Erkalten krystallisiert das einfache Anhydrid (2.1 g), das, aus trocknem Pyridin (400 ccm) umgelöst, blaßgelbe, prismatische Blätter bildet und bei 268.5° unter Dunkelfärbung schmilzt. Einen Tag dem Lichte ausgesetzt, wird es dunkelbraun.

Beide Säure-anhydride, das einfache und das gemischte, geben in absol. Alkohol mit Natrium-amalgam eine olivgrüne, küpen-artige Lösung wie Anthrachinon und zeigen im übrigen die Eigenschaften der Anhydride der nicht-methylierten Reihe.

## 13. F. Wessely und K. Sturm: Zur Konstitution des Daphnins.

[Aus d. II. Chem. Universitäts-Institut Wien.]

(Eingegangen am 24. November 1928.)

Zur Fortführung der Untersuchung über das Fraxin mußten wir die Konstitution des in der Rinde von Daphne-Arten vorkommenden Glucosides Daphnin kennen.

In neuerer Zeit wurde von P. Leone<sup>1)</sup> durch Kupplung von Daphnetin (7,8-Dioxy-cumarin) mit β-Aceto-bromglucose ein Glucodaphnetin dargestellt, das nach den Angaben des genannten Autors mit dem natürlichen Glucosid Daphnin identisch sein soll. Diese Synthese konnte aber keine Entscheidung zwischen den für das Glucosid möglichen Formeln I und Ia bringen. Wir müssen schon hier darauf hinweisen, daß unsere Ergebnisse streng genommen nur für das synthetische Glucosid gelten, da die Versuche nur mit diesem durchgeführt werden konnten. Obwohl die Wiederholung der Versuche von Leone im allgemeinen dessen Angaben bestätigten, wollen wir die für das synthetische Glucosid nachgewiesene Struktur erst dann mit voller Sicherheit auf das Naturprodukt übertragen wissen, wenn uns solches zu Vergleichszwecken zur Verfügung steht<sup>2)</sup>.

Der Weg, den wir zur Konstitutions-Aufklärung beschritten, war folgender: Daphnin wurde mit Diazo-methan behandelt und das rohe Methylierungsprodukt, in dem die freie Hydroxylgruppe des Daphnins methyliert ist, hydrolysiert. Das so erhaltene Monomethyl-daphnetin

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. 55, 673 [1925]; dort auch die ältere Literatur über Daphnin.

<sup>2)</sup> Wenn im Folgenden Daphnin oder seine Derivate angeführt sind, betrifft es immer die synthetischen Präparate.