

Hahn verschließbar und besitzt auf der anderen Seite einen Schliff, der entweder mit einer Kappe K verschlossen oder an das Rohr R aus schwer schmelzbarem Glase angesetzt werden kann. Das Rohr liegt in einem elektrischen Ofen und trägt am Ende eine Vorlage zur Aufnahme des freiwerdenden Ammoniaks.

Durch  $H_2$  tritt ein völlig von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreiter Stickstoffstrom in die Apparatur ein. Das Schiffchen wird nun aus W nach R gezogen und erhitzt. Die Temperatur wird durch ein Thermo-element gemessen. Nach dem Erkalten wird das Schiffchen wieder nach W geschoben und nach Aufsetzen der Kappe K zurückgewogen.

Beispiel: 0.1266 g Imid erlitten beim Erhitzen auf  $250^\circ$  während 2 Stdn. einen Verlust von 0.0104 g, der sich nach weiteren 2 Stdn. nicht änderte. Abnahme 8.22 %, berechnet für den Übergang von  $Ge(NH)_2$  zu  $Ge_2N_3H$ : 8.29 %.

#### Bildung des Nitrids.

Der Übergang vom Germanam zum Nitrid vollzieht sich oberhalb  $350^\circ$  in der Weise, daß zunächst bei etwa  $400^\circ$  nach Abgabe der zu fordernden Menge Ammoniak Gewichtskonstanz eintritt, bereits bei  $450^\circ$  aber freier Stickstoff aus dem Nitrid entweicht.

Beispiel: 0.1163 g Germanam erlitten bei  $400^\circ$  einen Verlust von 2.7 mg = 2.3 %, berechnet 3.1 %. 0.2773 g Imid gaben bei  $450^\circ$  0.0308 g  $NH_3$  ab. Dies entspricht 11.1 %  $NH_3$ , während die Theorie für den Übergang vom Imid zum Nitrid 11.05 % fordert. Zugleich wurden noch 0.0077 g  $N_2$  abgegeben, d. h. es zersetzte sich das entstandene Nitrid bereits zu etwa 15 %.

### 34. Robert E. Schmidt, Berthold Stein und Curt Bamberger: Über das 1.4.1'.4'-Tetraoxy-2.2'-dianthra-chinonyl und einige Furane daraus.

(Eingegangen am 19. September 1929.)

Bei der Einwirkung schwach alkalischer Salzlösungen, wie Sodalösung usw., auf Chinizarin entstehen gemäß Dtsch. Reichs-Pat. 146223 der Elberfelder Farbenfabriken<sup>1)</sup> zwei Stoffe, in der Patentschrift mit A und B bezeichnet, die nach der Beschreibung und den Analysen offenbar durch den Zusammentritt von 2 Mol. Chinizarin entstanden sind. Beide Verbindungen sind in der Patentschrift in ihren allgemeinen Eigenschaften recht genau beschrieben, wobei auch auf die voneinander deutlich verschiedenen Spektren ihrer Lösungen in borsäure-haltiger Schwefelsäure hingewiesen wird. Nach den Werten der Elementaranalyse hat die Verbindung A die Zusammensetzung  $C_{28}H_{14}O_8$  und ist danach aus 2 Mol. Chinizarin unter Austritt zweier Wasserstoffatome entstanden. Für die Verbindung B wurde die Zusammensetzung  $C_{28}H_{12}O_8$  gefunden, sie ist also noch zwei Wasserstoffatome ärmer als Verbindung A.

In diesen Berichten<sup>2)</sup> haben R. Scholl, E. Schwinger und O. Dischendorfer den Inhalt der oben genannten Patentschrift einer wissenschaftlichen Bearbeitung unterzogen, um die Konstitution der vorgenannten Stoffe A und B aufzuklären. Dabei geben die Forscher an, daß sie die Angaben der Patentschrift nicht bestätigen konnten. Sie behaupten vielmehr,

<sup>1)</sup> Erfinder: Dr. Oskar Unger.

<sup>2)</sup> B. 52, 2254 [1919].

daß der Körper A des Patentes nicht existiere, sondern eine Mischung bzw. ein „Kolloidkomplex“ von Chinizarin und Verbindung B sei. Bei der Elementaranalyse des Körpers B finden sie die Zusammensetzung  $C_{28}H_{14}O_8$ , also diejenige, die das Patent für A angibt. Da ferner nach ihren Angaben Körper B bei der Zinkstaub-Destillation 2.2'-Dianthracyl liefert und beim Schmelzen mit Chlorzink „zweifelloso ein Furan-Derivat“ entstehen soll, schreiben die Forscher der Verbindung B, besonders charakterisiert durch ihr unlösliches schwarzblaues Alkalisalz, die Konstitution des 1.4.1'.4'-Tetraoxy-2.2'-dianthrachinonyls (I) zu.]

In jüngster Zeit wurde für uns aus gewissen Gründen die Frage nach der wirklichen Konstitution der Verbindungen A und B bedeutsam. Die erneute Untersuchung von Proben der Körper A und B, die sich in unserer wissenschaftlichen Sammlung befanden und früher gemäß Dtsch. Reichspat. 146223 hergestellt worden waren, bestätigte restlos die Angaben des Patentes.

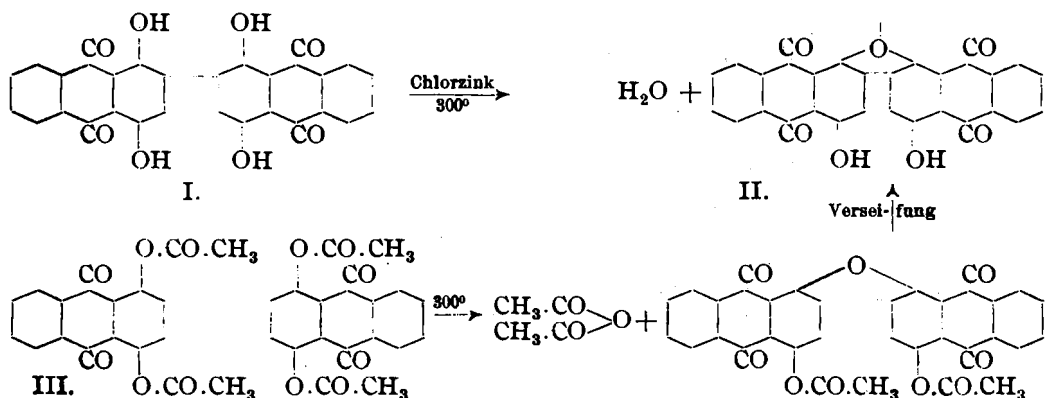
Es erschien deshalb notwendig, durch eine exakte experimentelle Untersuchung die Widersprüche zwischen der Patenschrift 146223 und der Publikation von Scholl aufzuklären und die Konstitution der beiden Stoffe sicherzustellen.

Der Körper A ist tatsächlich, wie vorausgeschickt sei, eine völlig einheitliche Verbindung. Für seine Darstellung haben wir in jüngster Zeit ein neues Verfahren gefunden, nach welchem man ihn in bequemster Weise und in großer Reinheit herstellen kann, indem man auf Chinizarin bei kaum erhöhter Temperatur (50–70°) und ohne Druck Piperidin einwirken läßt<sup>3)</sup>. In kurzer Zeit erhält man so den Körper A krystallisiert in einer Ausbeute von 75% des angewandten Chinizarins. Der Körper B entsteht hierbei nicht. Diese bequeme Methode gab uns die Möglichkeit an die Hand, beliebige Mengen der Verbindung A ohne mühevollen Reinigung darzustellen und an die weitere Untersuchung des Stoffes heranzugehen. Über das Ergebnis dieser Arbeit, die zugleich die erwähnten Widersprüche beseitigt, sei im folgenden berichtet.

Unsere Untersuchungen lassen nicht den mindesten Zweifel, daß die Verbindung A, die in verd. Alkali mit blauer Farbe löslich ist — in der Folge werden wir sie stets mit dem Namen „Dichinizaryl“ bezeichnen — das 1.4.1'.4'-Tetraoxy-2.2'-dianthrachinonyl (I) ist, dessen Konstitution Scholl fälschlicherweise dem Körper B zuschreibt. Dies wurde bewiesen vor allem durch die Ermittlung der in dem Dichinizaryl (I) vorhandenen Hydroxylgruppen, indem wir die beim Verseifen des Acetylderivates (III) abgespaltene Essigsäure analytisch bestimmten. Der dabei gefundene Wert entspricht sehr gut dem Vorhandensein von 4 Hydroxylgruppen im Molekül. Wir konnten ferner feststellen, daß das Dichinizaryl (I) auf verschiedenen Wegen in das zu erwartende Furan-Derivat, das 4.4'-Dioxy-2.2'-dianthrachinonyl-1.1'-oxyd (II) übergeführt werden kann. Das Furan II erhält man leicht durch Erhitzen des Dichinizaryls mit wasserfreiem Chlorzink auf 305–310°; in Form seiner Diacetylverbindung entsteht es durch Kochen des Tetraacetylderivates (III) des Dichinizaryls

<sup>3)</sup> Zum Patent angemeldet.

in einem über 250° siedenden Lösungsmittel. Dabei wird im ersten Falle Wasser, im anderen Essigsäure-anhydrid abgespalten:



Ausgeschlossen ist aber, im Gegensatz zu der Scholl'schen Behauptung, die Umwandlung der Verbindung B in ein Furan-Derivat, da dieser Körper bereits selbst den Furan-Ring enthält, wovon weiter unten die Rede sein soll.

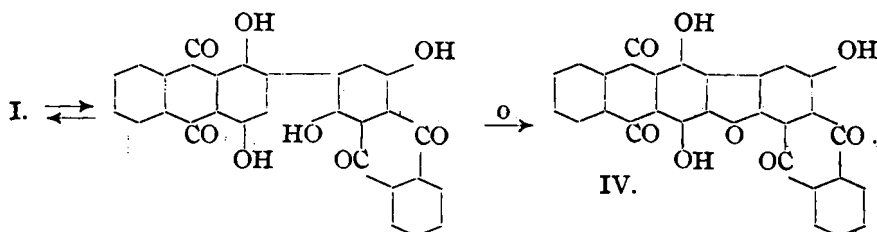
Selbstverständlich haben wir auch das Dichinizaril erneut analysiert und einen mit der alten Patent-Analyse gut übereinstimmenden Wert gefunden, jedoch legten wir den Zahlen keine entscheidende Bedeutung bei. Denn der Unterschied im Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt zwischen Verbindung A und B ist zu gering, um daraus einen ausschlaggebenden Schluß auf die Zusammensetzung ziehen zu können. Viel eher gibt die Bestimmung der Hydroxylgruppen und die Überführbarkeit in das Furan-Derivat II Aufschluß über den Aufbau des Dichinizarils.

Auf dieser sicheren Grundlage konnten wir die Konstitutions-Aufklärung der Verbindung B, die ja nunmehr eine andere als die von Scholl festgestellte Zusammensetzung haben mußte, aufbauen. Nach der Patent-Beschreibung geht das Dichinizaril (I) bei energischerer Einwirkung von Soda-lösung in den Körper B über, wobei allerdings wieder das Arbeiten im Autoklaven und Anwendung von Druck erforderlich ist. Wir haben deshalb einen eindeutigeren und bequemeren Weg gesucht, um das nach dem Piperidin-Verfahren, also auch ohne Druck-Anwendung, leicht zugänglich gewordene Dichinizaril in den Stoff B umzuwandeln. Nach manchen vergeblichen Versuchen fanden wir eine ebenso einfache wie überraschende Methode: Erhitzt man nämlich eine Lösung von Dichinizaril (I) in Nitronaphthalin kurze Zeit zum Sieden, so erfolgt dabei restlose Umwandlung in die Verbindung B. Beim Abkühlen scheidet sich der Körper B völlig rein in tadellosen Krystallen ab<sup>4)</sup>. Bei dieser Reaktion wirkt das Nitronaphthalin tatsächlich als Oxydationsmittel; denn ersetzt man es durch ein anderes, ähnlich hochsiedendes Lösungsmittel, in dem aber eine Oxydation ausgeschlossen ist, wie Anthracen oder Methyl-diphenyl-amin, so erhält man keine Spur von B. Mit dieser Reaktion hatten wir nun auch für die Verbindung B des Patent'es ein überaus einfaches und bequemes Darstellungsverfahren.

<sup>4)</sup> Zum Patent angemeldet.

Zur Konstitutions-Aufklärung war es zunächst unbedingt erforderlich, die Zahl der in Verbindung B vorhandenen Hydroxylgruppen festzustellen. Denn die erneut vorgenommene Elementaranalyse hatte in Übereinstimmung mit dem Patent für Verbindung B die Zusammensetzung  $C_{26}H_{12}O_8$ , also zwei Wasserstoffatome weniger als im Dichinizaryl, ergeben. Waren die Analysen richtig, so konnten die beiden, bei der Oxydation offenbar entfernten Wasserstoffatome entweder beide Kernwasserstoffatome sein oder aber zwei Hydroxylgruppen angehören, oder sie konnten sich auf diese beiden Stellen verteilen.

Die Acetylierung des in hochsiedenden Lösungsmitteln sehr schwer löslichen Körpers B gelingt, wie ausdrücklich hervorgehoben sei, nur vollkommen, wenn man von vollständig amorpher Substanz ausgeht. Die Bestimmung der bei der Verseifung abgespaltenen Essigsäure-Reste ergab zweifelsfrei, daß in B nur noch drei freie Hydroxylgruppen vorhanden sind. Unter Zugrundelegung dieser Tatsache und der Werte der Elementaranalyse, die nun an Sicherheit noch gewonnen hatte, kann nur das 1.4.4'-Trioxy-2.2'-dianthrachinonyl-3.1'-oxyd (IV) für den Körper B in Betracht gezogen werden. Er ist also gleichfalls ein Furan-Derivat, dessen Entstehung man sich bei der Oxydation des Dichinizaryls (I) unter Umklappen eines Chinizarin-Moleküls wie folgt vorstellen kann:



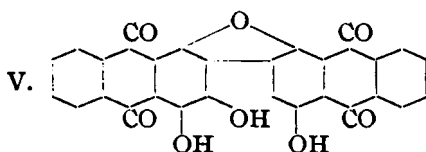
Mit der Konstitution decken sich die Eigenschaften weitgehend. In der Chlorzink-Schmelze bleibt die Verbindung als Furan-Derivat im Gegensatz zu der Angabe Scholls auch bei stundenlangem Erhitzen unverändert. Bei der Zinkstaub-Destillation im Vakuum, die nach den Angaben Scholls 2.2'-Bianthryl liefern soll, erhielten wir in äußerst geringer Ausbeute einen in gelben Blättchen krystallisierenden Kohlenwasserstoff, der sich nach der Elementaranalyse allerdings etwas wasserstoff-reicher als Bianthryl erwies. Daß bei der Zinkstaub-Destillation des Körpers B eine sauerstoff-freie Verbindung entsteht, beweist durchaus nicht, daß Körper B ein einfaches Derivat des 2.2'-Dianthrachinonyls ist. Es ist nämlich bekannt, daß Oxy-furane bei der Zinkstaub-Destillation unter Entfernung der Sauerstoff-Brücke in Kohlenwasserstoffe übergehen können<sup>5)</sup>. Das eingangs erwähnte Spektrum der Lösung in Borsäure-Schwefelsäure findet seine Erklärung in den beiden Hydroxylgruppen in „Chinizarin“-(1.4-)Stellung, wo hingegen Furan II mangels Oxygruppen in dieser Stellung kein ausgeprägtes Spektrum zeigt.

Während der Übergang des Dichinizaryls (I) in Furan IV durch siedendes Nitro-naphthalin glatt erfolgt, bleibt diese Oxydation völlig aus, wenn die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch den Acetylrest ersetzt sind.

<sup>5)</sup> B. 81, 3198 [1898].

In diesem Falle findet, wie schon weiter oben gezeigt wurde, Abspaltung von Essigsäure-anhydrid unter Bildung des Furans II statt. Diese Kondensation ist mit keinerlei Oxydation verknüpft und tritt auch in sauerstoff-freien hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Anthracen, Methyl-diphenylamin usw., ein.

Bei den Versuchen, das Dichinizaryl (I) in den Körper B überzuführen, war auch die Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure probiert worden, wobei aber kein einheitliches Oxydationsprodukt erhalten wurde. Als wir jedoch die Oxydation statt in konz. Schwefelsäure in einer rauchenden Schwefelsäure von 10%  $\text{SO}_3$ -Gehalt vornahmen, erhielten wir bei Anwendung eines Atomes Sauerstoff auf 1 Mol. Dichinizaryl (I) in glatter Reaktion eine Verbindung, die in ihren Eigenschaften große Ähnlichkeit mit dem Furan II zeigte. Die nähere Untersuchung (Bestimmung der Hydroxylgruppen, Elementaranalyse usw.) ergab, daß darin das 3.4.4'-Trioxy-2.2'-dianthrachinonyl-1.1'-oxyd (V) vorliegt. Diese Verbindung ist



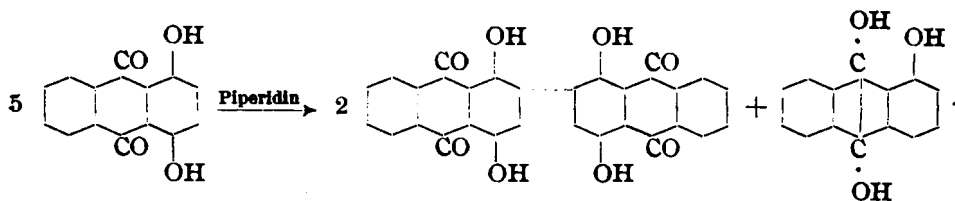
isomer mit dem Körper B, dem Furan IV, hat aber keine Hydroxylgruppen in Chinizarin-Stellung und zeigt deshalb in ihrer Lösung in Borsäure-Schwefelsäure kein scharf ausgeprägtes Spektrum. Die  $\beta$ -ständige Hydroxylgruppe befähigt dieses Furan V zur Bildung stabiler Salze mit organischen Basen<sup>6)</sup>, z. B. Chinolin, aus welchem sich beim Umkrystallisieren gut ausgebildete, fast schwarze Nadeln des Chinolin-Salzes ausscheiden.

Ebensowenig wie Furan IV, wird das Furan V in der Chlorzink-Schmelze verändert.

Des weiteren wurde auch die Frage aufgeklärt, was mit den beiden Wasserstoffatomen geschieht, wenn unter der Einwirkung von Piperidin 2 Mol. Chinizarin zu dem um 2 Wasserstoffatome ärmeren Dichinizaryl zusammentreten. Man konnte annehmen, daß hierbei der „freiwerdende“ Wasserstoff dazu dient, das Chinizarin zu seiner Anthrahydrochinon-Form zu reduzieren, so daß auf 1 Mol. Dichinizaryl 1 Mol. 1.4-Dioxy-anthrahydrochinon entstehen würde. In diesem Falle würde man theoretisch  $\frac{2}{3}$  des angewandten Chinizarins als Dichinizaryl erhalten. Die Ausbeute ist aber erheblich höher. Wir haben deshalb die Nebenprodukte untersucht und festgestellt, daß in der alkoholischen Piperidin-Lösung, in der die Krystalle des Dichinizaryls suspendiert sind, eine Leukoverbindung mit orangefarbener Farbe gelöst ist. Nach dem Durchleiten von Luft erhielten wir das zugehörige Oxydationsprodukt bei fraktioniertem Fällen mit Mineralsäure in ziemlicher Menge. Es besteht aus 1-Oxy-anthrachinon. Danach hat also der zur Verfügung stehende Wasserstoff einen gewissen Teil Chinizarin einmal zum 1-Oxy-anthrachinon und dieses weiter zu seiner Leukoverbindung reduziert. Betrachtet man, von dieser Tatsache ausgehend, die Dichinizaryl-

<sup>6)</sup> A. 398, 152 [1913].

Bildung nach der stöchiometrischen Seite, so vollzieht sich die Reaktion nach folgender Gleichung:



Diesem Verhältnis entspricht recht gut die Ausbeute von 75% an Dichinizaryl, während nach der Gleichung sich 80% berechnen. In ganz untergeordneter Menge bilden sich stickstoff-haltige Nebenprodukte, in denen offenbar der Piperidin-Rest enthalten ist.

Zum Schluß sei noch einer sehr interessanten Reaktion Erwähnung getan, die aufgefunden wurde, als wir im Hinblick auf praktische Zwecke die Reduktion des Dichinizaryls untersuchten. Es gelingt leicht, das Dichinizaryl, in fein verteilter Form suspendiert in etwa 40–50-proz. wäßrigem Pyridin, mit Hydrosulfit zu einem hellgelben, gut krystallisierten, einheitlichen Stoff zu reduzieren, der mit dem bekannten Hydrochinizarin<sup>7)</sup> eine gewisse Ähnlichkeit hat. Wie dieses gibt er bei der Lösung in verd. Natronlauge eine braungelbe Lösung, die an der Luft nur langsam verändert wird. Erst beim Erwärmen auf ca. 50° erfolgt die Umlagerung der Hydro-Stufe in die nun äußerst luft-empfindliche Anthrahydrochinon-Stufe, die dann bei der Berührung mit Luft die blaue Lösung des Dichinizaryls in Alkali zurückgibt. Zu dieser Rückoxydation sind, wie wir gasanalytisch bestimmt haben, auf 1 Mol. Hydroverbindung zwei Atome Sauerstoff erforderlich. Demnach liegt in dem Reduktionsprodukt ein Tetrahydroderivat vor. Sehr merkwürdig ist das Verhalten dieser Hydroverbindung gegen konz. Schwefelsäure. Sie löst sich darin mit gelber Farbe. Erhitzt man diese Lösung auf 130–140° — bei tieferer Temperatur geht die Reaktion entsprechend langsamer —, so tritt sehr rasch und glatt eine Aufspaltung in Chinizarin unter Bildung beträchtlicher Mengen schwefliger Säure ein. Hingegen wird die Hydroverbindung beim Erwärmen mit nitrit-haltiger Schwefelsäure bereits bei Wasserbad-Temperatur in das Dichinizaryl zurückoxydiert. Die Sprengung der Dianthrachinonyl-Bindung erfolgt auch in anderen Medien als konz. Schwefelsäure, z. B. beim Erhitzen mit Ammoniak.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1.4.1'.4'-Tetraoxy-2.2'-dianthrachinonyl (I).

30 g reines, krystallisiertes Chinizarin wurden in einer Flasche mit 75 ccm Piperidin übergossen, wobei sich sofort eine violette Lösung bildete, die rasch zu einem dicken Krystallbrei des Piperidin-Salzes erstarrte. Unter kräftigem Schütteln wurde mit 375 ccm Alkohol verdünnt, wobei die Mischung unter Zerlegung des Piperidin-Salzes wieder rot wurde, die Flasche dann verschlossen und in warmem Wasser unter gelegentlichem

<sup>7)</sup> Zahn und Ochwat, A. 462, 77 [1928].

Schütteln auf 60—70° erwärmt. Nach einigen Stunden sind die Chinizarin-Kryställchen verschwunden und dafür feine, dunkle Nadelchen des Dichinizarils (I) gebildet. Diese wurden in der Wärme abgesaugt, mit einer Mischung von 1 Vol. Piperidin und 6 Vol. Alkohol, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 22.5 g.

Zur Analyse wurde das Produkt aus der 80-fachen Menge Nitro-benzol umkrystallisiert. Das 1.4.1'.4'-Tetraoxy-2.2'-dianthrachinonyl wurde so in langen, braunroten Nadeln erhalten; es stimmt in allen Eigenschaften mit denen des im Patent 146223 beschriebenen Körpers A überein.

5.250 mg Sbst.: 13.535 mg CO<sub>2</sub>, 1.42 mg H<sub>2</sub>O. — 4.866 mg Sbst.: 12.555 mg CO<sub>2</sub>, 1.31 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 70.28, H 2.95. Gef. C 70.34, 70.36, H 3.03, 3.01.

#### 1.4.1'.4'-Tetraacetoxy-2.2'-dianthrachinonyl (III).

5 g Dichinizaril (I) wurden in einer Mischung aus 75 ccm trockenem Pyridin und 25 ccm Essigsäure-anhydrid im Ölbad zum Sieden erhitzt. Nach etwa 10 Min. sind die Krystalle mit gelber Farbe in Lösung gegangen; bei weiterem Kochen wird die Lösung noch reiner gelb. Nach 1 Stde. war die Acetylierung vollständig. Aus der heiß filtrierte Lösung schieden sich beim Abkühlen gelbe, dünne Prismen aus. Diese wurden abgesaugt, mit Eisessig und Alkohol gewaschen und bei 95° getrocknet. Ausbeute 5.3 g. Durch Umkrystallisieren aus einer Mischung von 125 g Anisol und 3 ccm Essigsäure-anhydrid wurden völlig einheitliche, rein gelbe Nadelchen erhalten. Beim Lösen in konz. Schwefelsäure tritt augenblicklich Verseifung ein, ebenso beim Kochen mit Alkalien.

Bestimmung der Acetylgruppen: 1.5 g der Acetylverbindung wurden in 30 g konz. Schwefelsäure gelöst und in verschlossenem Gefäß einige Stunden stehen gelassen. Die in der rotviolettten Lösung nun enthaltene Essigsäure wurde nach dem Verdünnen mit Wasser in bekannter Weise durch Abdestillieren und Auffangen in Natronlauge bestimmt.

1.5 g Sbst.: 18.5 ccm n/2-Natronlauge.

C<sub>28</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>.CO)<sub>4</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>.COOH 37.16. Gef. CH<sub>3</sub>.COOH 37.00.

#### 4.4'-Dioxy-2.2'-dianthrachinonyl-1.1'-oxyd (II).

a) Aus Dichinizaril (I): 2 g fein gepulvertes Dichinizaril (I) wurden mit 20 g frisch geschmolzenem Chlorzink gemischt und im weiten Reagenrohr im Nitro-naphthalin-Dampf auf 305—310° erhitzt. Die Farbe in konz. Schwefelsäure gelöster Proben geht sehr schnell von rotviolett nach orange-rot; in den mit Borsäure versetzten Proben wird das anfangs vorhandene Spektrum des Dichinizarils immer schwächer und verschwindet schließlich vollständig. Durch Auskochen mit verd. Salzsäure wurde das Chlorzink entfernt, der braune Rückstand neutral gewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus der 250-fachen Menge Nitro-benzol wurden schöne, gelbbraune Prismen erhalten. Diese lösen sich in Schwefelsäure mit orange-roter Farbe, auf Borsäure-Zusatz wird die Lösung blautichiger; diese Lösung zeigt kein deutliches Spektrum. Mit verd. Alkali entsteht ein violettes, unlösliches Alkalisalz.

b) Aus Tetraacetyl-dichinizaril (III): 6 g Tetraacetyl-dichinizaril wurden in 30 g geschmolzenes, reines Nitro-naphthalin eingetragen und die Lösung unter Rühren weiter erhitzt. Bei 260—270° setzte eine leb-

hafte Abspaltung von Essigsäure-anhydrid ein. Nachdem 5 Min. auf 280 bis 290° erhitzt war, zeigte eine in konz. Schwefelsäure gelöste Probe, daß die Kondensation beendet war. Beim Abkühlen schieden sich gelbe Prismen aus. Bei 90° wurde mit etwas Chlor-benzol verdünnt, bald abgesaugt, mit Chlor-benzol und warmem Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute an Diacetylverbindung des Furans II 3.7 g. Diese wurden zur Verseifung in 100 g konz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung kurze Zeit auf 50° erwärmt und in 1 l Wasser gerührt. Dabei fiel ein amorpher Niederschlag aus; beim Aufkochen wurde er deutlich krystallinisch. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen wurde die Verbindung wie unter a) aus der 250-fachen Menge Nitro-benzol umkrystallisiert. Sie ist vollkommen identisch mit dem durch Chlorzink-Schmelze hergestellten Furan-Derivat.

0.2122 g Sbst.: 0.5688 g CO<sub>2</sub>, 0.0522 g H<sub>2</sub>O. — 0.2128 g Sbst.: 0.5714 g CO<sub>2</sub>, 0.0528 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 73.03, H 2.63. Gef. C 73.10, 73.23, H 2.75, 2.72.

#### 1.4.4'-Trioxy-2.2'-dianthrachinonyl-3.1'-oxyd (IV).

5 g Dichinizaryl (I) wurden in 50 g geschmolzenes Nitro-naphthalin eingetragen und die Lösung zum Sieden erhitzt. Nach 5 Min. zeigte eine in borsäure-haltiger Schwefelsäure genommene Probe nicht mehr das Spektrum des Dichinizaryls, sondern sehr stark das Spektrum des Körpers B. Beim Abkühlen erstarrte die Lösung alsbald zu einem dicken Krystallbrei; bei 90° wurde mit warmem Chlor-benzol verdünnt, abgesaugt, mit warmem Chlor-benzol und Alkohol völlig ausgewaschen. Ausbeute 3.9 g. Das Oxydationsprodukt stimmt in allen seinen Eigenschaften völlig überein mit denen des im Dtsch. Reichs-Pat. 146223 beschriebenen Körpers B.

Zur Analyse wurde der Körper aus Chinolin krystallisiert.

0.3014 g Sbst.: 0.7834 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 70.57, H 2.54. Gef. C 70.89, H 2.78.

#### 1.4.4'-Triacetoxy-2.2'-dianthrachinonyl-3.1'-oxyd.

Zur vollständigen Acetylierung mußte das Furan IV (Körper B) wegen seiner außerordentlichen Schwerlöslichkeit in feinstverteilter Form angewandt werden. Zu diesem Zwecke wurden 15 g des Furans IV in 300 g konz. Schwefelsäure gelöst, die stahlblaue Lösung in dünnem Strahl in 3 l Wasser unter Kühlung eingerührt, die abgeschiedene braunrote Fällung filtriert, mit kaltem Wasser völlig neutral gewaschen und bei 90° getrocknet. Das Pulver wurde noch durch ein feines Seidensieb getrieben.

10 g dieser völlig amorphen Substanz wurden mit 120 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen, sofort 600 ccm Pyridin zugefügt und das Ganze zum Sieden erhitzt<sup>a)</sup>. Nach wenigen Minuten bereits ist der größte Teil der braunen Teilchen übergegangen in schöne, gelbe Nadeln; im Mikroskop sieht man noch hier und da geringe Mengen des unveränderten amorphen Ausgangsmaterials. Nach etwa 5 Stdn. zeigte das mikroskopische Bild einer Probe nur noch die gelben Nadeln der Acetylverbindung. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit Pyridin und Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 11.7 g.

<sup>a)</sup> Die Reihenfolge der Zugabe von Anhydrid und Pyridin darf nicht geändert werden, weil sonst bei der Berührung mit Pyridin die Substanz teilweise krystallinisch wird und sich dann außerordentlich schwer acetyliert.

Zur Analyse wurde zunächst aus einer Mischung von 300 g Nitro-benzol und 10 ccm Essigsäure-anhydrid, dann nochmals aus 400 g Nitro-benzol + 12 ccm Essigsäure-anhydrid unter Filtrieren umkrystallisiert. Es wurden so völlig einheitliche, lange, durchaus gerade, gelbe Nadeln erhalten<sup>9)</sup>. Beim Lösen in konz. Schwefelsäure tritt sehr leicht Verseifung ein.

0.2128 g Stbst.: 0.5282 g CO<sub>2</sub>, 0.0602 g H<sub>2</sub>O. — 0.2080 g Stbst.: 0.5180 g CO<sub>2</sub>, 0.0579 g H<sub>2</sub>O.

Die Bestimmung der Acetylgruppen wurde genau wie beim Acetyl-dichinizaryl vorgenommen.

1.5 g Stbst.: 14.5 ccm n/2-Natronlauge.

C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> (CH <sub>3</sub> .CO) <sub>3</sub> .	Ber. C 67.76,	H 3.01,	CH <sub>3</sub> .COOH 29.9.
	Gef. „ 67.70, 67.95, „ 3.16, 3.11, „ 29.0.		

### 3.4.4'-Trioxy-2.2'-dianthrachinonyl-1.1'-oxyd (V).

12 g Dichinizaryl wurden gelöst in 250 g Oleum (rauchender Schwefelsäure) mit 10 % SO<sub>3</sub>-Gehalt, die Lösung auf -5° abgekühlt, und bei dieser Temperatur wurde dann oxydiert mit einer feinen Paste aus 3 g synthetischem Braunstein (85 % MnO<sub>2</sub>) und 40 g Oleum von 10 % SO<sub>3</sub>-Gehalt in Anteilen von 3 ccm. Die in konz. Schwefelsäure genommenen Proben sind zuerst rotviolett, werden dann mißfarbig, schließlich braunrot. Auf Zusatz von Borsäure tritt in diesen Proben zuletzt das Spektrum des Dichinizaryls (I) nicht mehr auf, ebenso wenig zeigt sich das des Furans IV. Die Farbe schlägt dabei nach korinthbraun um. Die angewandte Menge Braunstein entspricht einem Atom Sauerstoff auf 1 Mol. Dichinizaryl zuzüglich eines geringen Überschusses. Durch Einrühren in 3 l Wasser, dem etwas schweflige Säure zugesetzt war, wurde das Oxydationsprodukt als orangebrauner Niederschlag abgeschieden; nach dem Aufkochen wurde filtriert, neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute 12 g.

Zur völligen Reinigung wurde zunächst in 240 g siedendem Nitro-naphthalin gelöst, auf 180° abkühlen gelassen, die abgeschiedenen Krystalle auf einer heißen Nutsche abgesaugt, mit kochendem Nitro-benzol und dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die dabei erhaltenen 8 g wurden in 160 g siedendem Chinolin gelöst und die siedende Lösung filtriert. Beim Abkühlen schieden sich fast schwarze, schöne Nadeln des Chinolin-Salzes aus. Nach dem Abkühlen auf 80° wurden diese abgesaugt, mit etwas Chinolin gewaschen und in 200 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt. Dabei erfolgte die Zerlegung des Chinolin-Salzes unter Bildung braunroter Nadelchen. Diese wurden abgesaugt, mit heißem Eisessig und Alkohol gewaschen und getrocknet. Um gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, wurde das bereits reine Produkt in der 20-fachen Menge siedenden Nitro-naphthalins gelöst, woraus sich beim Abkühlen völlig einheitliche, braunrote Nadelchen abschieden.

Das 3.4.4'-Trioxy-2.2'-dianthrachinonyl-1.1'-oxyd löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, etwas gelbstichiger als das Furan II. Auf Zusatz von Borsäure schlägt die Farbe nach korinthbraun

<sup>9)</sup> Ist die Acetylierung keine vollständige gewesen, so erhält man stets krumm gebogene Nadeln oder fichtenzweig-ähnliche Krystallgebilde.

um. Mit verd. Alkali bildet das Furan ein fast schwarzes, ziemlich schwer lösliches Salz.

0.2350 g Sbst.: 0.6100 g CO<sub>2</sub>, 0.0558 g H<sub>2</sub>O. — 0.2354 g Sbst.: 0.6120 g CO<sub>2</sub>, 0.0564 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 70.57, H 2.54. Gef. C 70.79, 70.90, H 2.66, 2.68.

#### Tetrahydro-1.4.1'.4'-tetraoxy-2.2'-dianthrachinonyl.

In einer Flasche wurden 7.5 g Dichinizaryl in fein verteilter Form = 300 ccm Paste von 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>% Gehalt mit 300 ccm Pyridin vermischt und schnell 12.5 g Natriumhydrosulfit zugefügt. Beim Umschütteln tritt bald Lösung mit gelber Farbe ein. Nun wurde auf 40–50° erwärmt, wobei sich ein gelber Niederschlag abschied. Dieser wandelte sich allmählich in lange, gelbe Nadelchen um. Nach 20 Min. wurde abgesaugt, mit einer Mischung aus 1 Tl. Pyridin und 9 Tln. Wasser, die etwas Hydrosulfit enthielt, und mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 6.8 g.

Das Reduktionsprodukt ist in 1-proz. Natronlauge mit gelber Farbe löslich. Beim Schütteln dieser Lösung mit Luft findet kaum eine Änderung statt. Erwärmt man die gelbe Lösung auf 50–60°, so wird die Farbe etwas dunkler. Jetzt erfolgt mit Luft rasch Oxydation zu der blauen alkalischen Lösung des Dichinizaryls. In Piperidin erfolgt bereits in der Kälte die Umlagerung in die leicht oxydable Form. In Nitro-benzol ist die Verbindung auch in der Siedehitze recht beständig.

Erwärmt man die gelbe Lösung des Reduktionsproduktes in konz. Schwefelsäure auf 140–150°, so nimmt die Lösung bald die carminrote Lösungsfarbe des Chinizarins an unter Entweichen von schwefliger Säure. Dagegen wird die Lösung in einer nitrit-haltigen Schwefelsäure bald rotviolett unter Rückbildung des Dichinizaryls. Die spektroskopische Beobachtung zeigt, daß in beiden Fällen die Umwandlung sehr glatt erfolgt.

Zur Analyse wurde das Reduktionsprodukt nicht weiter gereinigt.

0.1928 g Sbst.: 0.4944 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 69.98, H 3.76. Gef. C 69.94, H 3.95.

Die Bestimmung des aufgenommenen Wasserstoffs wurde in der Weise ausgeführt, daß wir 0.28 g Sbst. im Gasvolumeter nach Lunge<sup>10)</sup> in etwa 10 ccm Wasser suspendierten und in Sauerstoff-Atmosphäre durch Umkippen des Reaktions-Fläschchens 3 ccm 2-n. Natronlauge zufließen ließen. Das Reduktionsprodukt ging mit gelber Farbe in Lösung. Darauf wurde durch Einstellen in warmes Wasser zur Umlagerung in die leicht oxydable Leukoform auf 50° erwärmt. Beim Schütteln erfolgte schnell Rückoxydation zu der blauen Lösung des Dichinizaryls. 0.2000 g Sbst. verbrauchten so 10.1 ccm Sauerstoff (0°, 760 mm). Dem entsprechen für 1 Mol. Reduktionsprodukt 24.3 l Sauerstoff. Für 4 Atome pro Mol. aufgenommenen Wasserstoff berechnen sich 22.0 l.

Elberfeld, Wissenschaftl. Alizarin-Laborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G.

<sup>10)</sup> Houben, Methoden d. organ. Chemie, II. Aufl., S. 179.