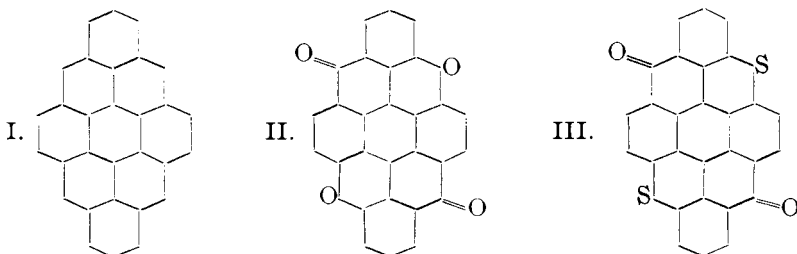


116. Roland Scholl, Oskar Böttger und Lothar Wanka:
Über ein Sauerstoff- und Schwefel-Isologes des *anti-diperi*-Dibenz-
coronenchinons, mit einem Anhang über Anläufe zur Darstellung
des stickstoff-isologen Diimido-*hetero*-coerdianthrons.

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

(Eingegangen am 1. März 1934.)

Vor nicht langer Zeit hat der eine von uns mit Kurt Meyer das *anti-diperi*-Dibenzcoronen (I) aufgebaut und durch dessen Abbau das lange gesuchte Coronen (Hexabenzobenzol) erhalten. Das Dibenzcoronen stellt heute nach dem aromatisch gebauten elementaren Kohlenstoff und neben dem *meso*-Anthro-dianthron¹⁾ wohl die dichteste aromatische Ringpackung dar, die wir kennen. Es war nicht ohne Interesse, festzustellen, ob Kohlenstoffatome dieses kompakten Ringgebildes oder eines seiner nahen Abkömmlinge durch andere Ringbildner, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff ersetzbar sind. Das Problem schien uns nach kurzem Tasten am leichtesten lösbar zu sein durch Versuche zur Darstellung der Verbindungen II und III, deren



erste ein Dioxido-, die zweite ein Disulfido-Derivat des unlängst synthetisierten *hetero*-Coerdianthrons²⁾ darstellt.

I. Dioxido-*hetero*-coerdianthron (II).

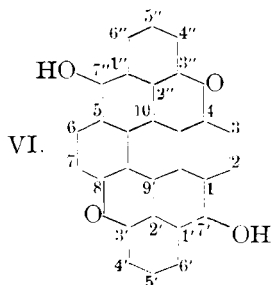
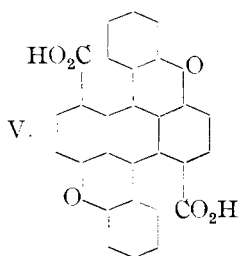
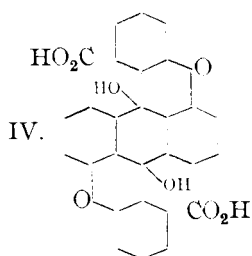
Wird 4,8-Diphenoxy-anthrachinon-1,5-dicarbonsäure mit Aluminiumchlorid verbacken oder mit Natrium-Aluminium-Chlorid verschmolzen, so entsteht zweifellos zuerst die *meso*-Dioxy-dihydro-coerbioxen-dicarbonsäure IV, die aber, wie alle *meso*-Dioxy-dihydro-anthracen-Körper äußerst leicht reduzierbar, sofort in Coerbioxen-dicarbonsäure²⁾ (V) übergeht. Dieser Übergang unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid führt zur Entstehung von freiem aktiven Chlor, das substituierend auf aromatisch gebundenen Wasserstoff wirkt. Hand in Hand mit der Bildung der Coerbioxen-dicarbonsäure erfolgt daher die Bildung von zum Teil chlorierten Produkten, eine nicht selten, auch bei einfachen Aluminiumchlorid-Kondensationen, beobachtete Nebenwirkung des Aluminiumchlorids. Da die Verbindung V durch Umkrystallisieren nicht chlor-frei zu erhalten war, das Chlor sich auch in das Kondensationsprodukt II mit hinüberschleppte, wurde es durch längere Einwirkung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in heißer Natronlauge

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 457494, 456583 (I.-G. Farbenindustrie A.-G., Max A. Kunz, 1926); Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone, S. 742.

²⁾ Nomenklatur, Bezifferung: Decker, A. **348**, 211, 243 [1906], **356**, 293 [1907]; Scholl, Meyer, Winkler, A. **494**, 206 [1932].

herausgenommen. Die Dicarbonsäure krystallisiert in roten Stäbchen und gibt in organischen Mitteln und in Natronlauge rote Lösungen mit gelber Fluoreszenz. Durch Zinkstaub in siedendem Ammoniak wird sie zu der farblosen *meso*-Dihydro-*hetero*-coerbioxen-dicarbonsäure reduziert.

Coerbioxen-dicarbonsäure ist die gegebene Vorstufe für die Gewinnung des gesuchten Dioxido-*hetero*-coerdianthrons (II). In konz. Schwefelsäure an sich grünlichgelb löslich, ist sie nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen damit auf 100° quantitativ in diese in der Schwefelsäure smaragdgrün lösliche Verbindung verwandelt, die, in organischen Mitteln sehr schwer löslich, in dunkelblauen Nadeln krystallisiert; ihre Lösungen zeigen lebhaft rote Fluoreszenz. Durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Natronlauge wird sie leicht reduziert und in das in Lauge unlösliche grüne Natriumsalz einer schwarzblauen Dihydroverbindung, des Dehydro-dioxy-dioxido-*hetero*-coerdianthrons oder Dioxy-dioxido-dibenz-perylens (VI)²⁾, verwandelt, das als Küpensalz an der Luft rasch wieder in Dioxido-*hetero*-coerdianthron übergeht. Auch die freie, in konz. Schwefelsäure blau lösliche, Küpen-Säure VI wird, z. B.



durch Kochen mit hochsiedenden organischen Mitteln, wie Chinolin, wieder zu dem, in konz. Schwefelsäure grün löslichen, Farbstoff II dehydriert.

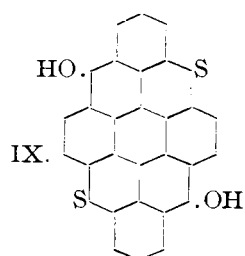
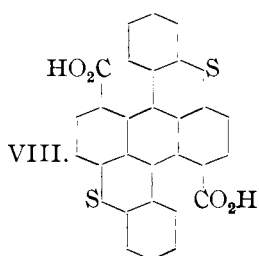
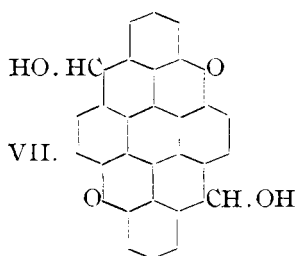
Kocht man das Dioxido-*hetero*-coerdianthron (II) mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Ammoniak, so geht die Reduktion über die Dihydro-Stufe VI hinaus, weil dieses Phenol mit Ammoniak kein Salz zu bilden vermag, den Kohlenstoffatomen 7' und 7'' daher noch Affinität zur Verfügung steht³⁾. Es entsteht eine rote Tetrahydroverbindung, ein zweiwertiger sekundärer Alkohol, Dioxy-dioxido-*hetero*-coerdianthron (VII), unverändert mit blauer Farbe löslich in kalter konz. Schwefelsäure. Es ließ sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht als solches umkrystallisieren, da es beim Kochen mit hochsiedenden Mitteln zum Dioxido-*hetero*-coerdianthron dehydriert wird. Dieses bildet sich auch mit warmer konz. Schwefelsäure oder mit Wasserstoffsuperoxyd zurück. Die Tetrahydroverbindung ist im Gegensatz zum grünen Natriumsalz der Dihydroverbindung (VI) auch bei Anwesenheit von Natronlauge luft-beständig. Mit methylalkohol. Kali, auch schon in wäßriger Natronlauge, gibt sie grüne bzw. graugrüne Alkoholate, die mit Salzsäure nicht in die schwarzblaue Dihydroverbindung übergehen, sondern die rote Tetra-

³⁾ Aus diesem Grunde reduziert man Anthrachinon und seine Derivate zu Anthracen und Derivaten im allgemeinen mit Zinkstaub und Ammoniak und nicht mit Zinkstaub und Natronlauge. Auch die Existenzfähigkeit der Metallketylen beruht darauf, daß der Kohlenstoff durch den die negative Ladung tragenden Sauerstoff stark beansprucht wird.

hydroverbindung zurückgeben. Es kann daher auch nicht ein der Dihydroverbindung VI entsprechendes Anthron-Derivat, etwa 9.10-Dihydro-dioxido-*hetero-coerdianthron*, vorliegen. Im Gegensatz zum grünen Natriumsalz der Dihydroverbindung VI zeigt die rote Tetrahydroverbindung, in siedendem alkalischen Hydrosulfit aufgeschlämmt, auch keine Verwandtschaft zur pflanzlichen Faser. Alle diese Eigenschaften stehen im Einklang mit der angenommenen Formel VII.

2. Disulfido-*hetero-coerdianthron* (III).

Die bei der Synthese des Dioxido-*hetero-coerdianthrons* gemachten Erfahrungen haben sich ohne weiteres auf die Synthese des Disulfido-*hetero-coerdianthrons*²⁾ übertragen lassen. Durch Verbacken von 4.8-Diphenylmercapto-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure mit Aluminiumchlorid bei 140° haben wir eine zunächst gleichfalls chlor-haltige, dunkelrote *hetero-Coerbithien-dicarbonsäure* (VIII) erhalten, die durch kurzes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure zu einem chlor-haltigen Disulfido-*hetero-coerdianthron* (III) kondensiert wird, das durch längeres Erhitzen mit Na₂S₂O₄ in siedender Natronlauge entchlort werden konnte, wobei das braune Natriumsalz der Dihydroverbindung, des Dehydro-dioxy-disulfido-*hetero-coerdianthrens* (IX) entsteht, das durch hochsiedende Mittel zum Disulfido-*hetero-coerdianthron* (III) dehydriert wird. Dieses krystallisiert aus Chinolin in dunkelblaugrünen Blättchen, ist äußerst schwer löslich, die Lösungen zeigen lebhaft kirschrote Fluoreszenz.

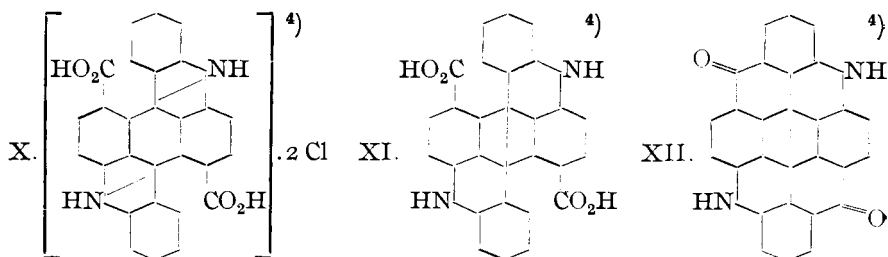


Auch Disulfido-*hetero-coerdianthron* wird durch Hydrosulfit in siedendem Ammoniak über die Dihydroverbindung IX hinaus zu einer (dunkelvioletten) Tetrahydroverbindung reduziert, dem Schwefel-Isologen der Verbindung VII, das, in siedendem Chinolin als solches rot löslich, wiederum beim längeren Kochen der Lösung zu dem grünen Disulfido-*hetero-coerdianthron* dehydriert wird.

3. Anhang.

Wir haben uns mit dem Problem der Darstellung des Diimido-*hetero-coerdianthrons* (XII) und seines Dehydroderivates, des um die 2 stickstoffgebundenen Wasserstoffatome ärmeren Diacridin-Derivates schon vor 10 Jahren beschäftigt, sind aber über das 1.5-Dicarboxy-*hetero-coerbiamidiniumchlorid* (X) bzw. die entsprechende Aminiumbase und über die

*hetero-Coerbiamiden-dicarbonsäure*²⁾ XI nicht hinausgelangt und haben nicht die Absicht, uns mit diesem Gegenstande weiter zu beschäftigen. Die dargestellten, im Versuchs-Teil beschriebenen Substanzen sind aus ver-



schiedenen Anläufen hervorgegangen, verdienen aber in der Mehrheit kaum besondere Beachtung. Als Ausgangsprodukte wurden gewählt 1,5-Dicyan-4,8-diarylid-*anthrachinone* oder 1,5-Dicyan-4,8-diarylid-2,6-dichlor-*anthrachinone* bzw. deren Vorläufer, aber ohne klare Erfolge. Am nächsten gelangten wir den Ziele, als wir ausgingen von der bekannten, aus 4,8-Dichlor-*anthrachinon*-1,5-dicarbonsäure leicht erhältlichen, violetten 4,8-Dianilino-*anthrachinon*-1,5-dicarbonsäure. Diese Verbindung wird durch Verbacken mit Aluminiumchlorid bei 145° (in diesem Falle tritt keine Substitution von aromatisch gebundenem Wasserstoff durch Chlor ein) zu dem aus Salzsäure in grün metallisch glänzenden, violetten Blättchen krystallisierenden Dicarboxy-*hetero-coerbiamidin*iumchlorid (X) kondensiert, aus dem man die dunkelblaugrüne, in Natronlauge und Ammoniak lösliche Dicarboxy-*hetero-coerbiamidin*iumbase [$C_{28}H_{16}O_4N_2$] 2 OH erhält. Ob in dieser eine Aminiumbase oder eine durch beigemengte Aminiumbase angefärbte Carbeniumbase vorliegt, d. h. ob die positiven Ladungen den beiden Stickstoffatomen oder den *meso*-Kohlenstoffatomen zugehören, bleibe dahingestellt. Die Base löst sich in konz. Schwefelsäure und in heißer Salzsäure grün. Mit $Na_2S_2O_4$ und Natronlauge gibt sie eine luft-empfindliche, blaugrüne, rot fluoreszierende Küpe, aus der beim Ansäuern die *hetero-Coerbiamiden-dicarbonsäure* (XI) als blauer Niederschlag ausgeschieden wird.

Wie schon erwähnt, hat es nicht an Versuchen gefehlt, das Dicarboxy-*hetero-coerbiamidin*iumchlorid X oder die freie Base direkt oder über das Dicarbonsäure-chlorid mit den üblichen Mitteln zum *hetero-Coerdianthron*-Derivat oder dessen *N*-Dihydroverbindung XII zu kondensieren. Die erhaltenen Produkte entsprechen zwar, auch den Analysen-Befunden nach annähernd, den Erwartungen, waren schwache Basen-Bildner, nicht mehr löslich in Natronlauge und Ammoniak, konnten aber wegen ihrer außerordentlich geringen Löslichkeit in organischen Mitteln nicht in einheitlicher, krystallisierter Form erhalten werden und setzten durch ihre unerquicklichen Eigenschaften der Bearbeitung unübersteigbare Schranken.

⁴⁾ Die „*para*-Bindungen“ sollen nur der besseren Anschaulichkeit dienen.

Beschreibung der Versuche.

I.

*hetero-Coerbioxen*²⁾-1.5-dicarbonsäure (V).

Wird 4.8-Diphenoxy-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure⁵⁾ mit Aluminiumchlorid verbacken oder mit Natrium-Aluminium-Chlorid verschmolzen, so bildet sie in allen Fällen, ob die Temperatur bei 100° oder 170° gehalten wird, durch Kondensation und darauffolgende Reduktion der *meso*-Dioxyverbindung IV *Coerbioxen*-1.5-dicarbonsäure, aber stets mit aromatisch gebundenem Chlor. Bei einer Reaktions-Temperatur von 125–140° enthielt das Produkt 5.99%, das ist weniger als 1 Atom, bei 170° 10.07% d. i. zwischen 1 und 2 Atomen Chlor. Auch durch wiederholtes Umkrystallisieren, z. B. aus Trichlor-benzol, Nitro-benzol, Eisessig, konnte weder reine chlor-freie Verbindung, noch ein einheitliches Chlorderivat erhalten werden. Das Chlor ging auch in die ferneren Kondensationsprodukte (s. u.) über. Mit anderen Mitteln an Stelle von Aluminiumchlorid trat keine Kondensation ein⁶⁾, es entstand vielmehr in manchen Fällen, z. B. mit Essigsäure-anhydrid⁷⁾ + konz. Schwefelsäure, ein in roten Krystallen erhältliches Produkt, das nach seinen Eigenschaften 4.8-Diphenoxy-anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure-dilacton⁵⁾ sein dürfte. Das Chlor konnte aber durch Na₂S₂O₄ in heißer Natronlauge herausgenommen werden⁸⁾. Zu diesem Zweck haben wir 5.5 g 4.8-Diphenoxy-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure mit 50 g gepulvertem Aluminiumchlorid 3 Stdn. auf 125°, dann $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 135–140° erhitzt und 3.5 g des in Ammoniak löslichen Teiles des wie üblich aufgearbeiteten, rohen, chlor-haltigen, dunkelroten, noch Ausgangssäure enthaltenden Reaktionsproduktes mit 420 ccm 5-proz. Natronlauge unter stündlicher Zugabe von je 2.5 g Na₂S₂O₄ unter Stickstoff 8 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei Farbe und Fluorescenz der Lösung unverändert blieben, dann überschüssiges Hydrosulfit durch Luft zerstört und das aus dem Filtrat durch Sauermachen gefällte Produkt (3.35 g) in kleinen Anteilen wiederholt und stets fein gepulvert aus Eisessig umkrystallisiert, da hochsiedende Mittel, wie Nitro-benzol und Chinolin, bisweilen aus unbekannten Gründen (vielleicht unter Mitwirkung des Lichtes) einen Farbumschlag von rot in violett bewirkten. Das Krystallisations-Bestreben der Dicarbonsäure ist gering und muß durch Reiben mit dem Glasstab gefördert werden. Sie bildet zum Teil sternförmig angeordnete, rote Stäbchen.

3.334 mg Sbst.: 9.130 mg CO₂, 1.105 mg H₂O.

C₂₈H₁₄O₆ (446.11). Ber. C 75.32, H 3.16. Gef. C 74.69, H 3.71.

⁵⁾ Scholl, Wanka, B. **62**, 1424 [1929]. Auch das von Decker u. Fellenberg (A. **356**, 330 [1907]) bearbeitete 1.5-Diphenoxy-anthrachinon bereitet man heute nicht nach dem Dtsch. Reichs-Pat. 158531 von Bayer & Co. aus 1.5-Dinitro-anthrachinon, sondern durch Eintragen von 1.5-Dichlor-anthrachinon bei 140° in eine Lösung von Ätzkali in Phenol und 3-stdg. Erhitzen auf 170°. Die Vorschrift für das jetzt technisch dargestellte Präparat ist uns unbekannt. Analog verfährt man bei der Darstellung des Anthrarufin-di- β -naphthyläthers, dessen Schmp. wir bei 232° fanden, und des bisher unbekannten gelben Anthrarufin-di-*m*-tolyläthers, der bei 145–146° schmilzt und sich in konz. Schwefelsäure blau löst.

⁶⁾ vergl. dazu Decker, Fellenberg, A. **356**, 330 [1907].

⁷⁾ Über die reduzierende Wirkung von Säure-anhydriden s. z. B. Scholl, Berblinger, B. **40**, 399 [1907].

⁸⁾ vergl. das Dtsch. Reichs-Pat. 567922 der I.-G. Farbenindustrie A.-G. und die Dtsch. Reichs-Pat.-Anmeld. J. 520.30 [1930].

Sie beginnt bei etwa 250° zu dunkeln und schmilzt bei ungefähr 350° . In krystallisiertem Zustand ist sie in den tiefersiedenden organischen Mitteln schwer löslich; diese Lösungen sind, ebenso wie die in Alkalilaugen, rot und zeigen eine lebhaft gelbe Fluoreszenz. In konz. Schwefelsäure löst sie sich bei 20° anfangs grünlichgelb, die Lösung wird aber durch die kondensierende Wirkung der Schwefelsäure (s. u.) alsbald grün. Auch durch hochsiedende Säure-chloride (Benzoylchlorid, *p*-Brom-benzoylchlorid) wird die rote Säure zu dem blauen Farbstoff II kondensiert, dieser aber weiterhin in Aroyl-derivate seiner Dihydroverbindung (der Küpen-Säure VI) verwandelt. Die Fluoreszenz der Lösungen der roten Säure in organischen Mitteln, z. B. Trichlor-benzol, verschwindet bei Zusatz von Brom, kehrt aber beim Wegkochen des Broms wieder zurück.

Farbe und Fluoreszenz der ammoniakalischen Lösung verschwinden bei mehrstdg. Kochen mit Zinkstaub; Salzsäure fällt nun aus dem Filtrate die durch rasches Umkrystallisieren aus Nitro-benzol in fast farblosen Blättern erhältliche 9,10-Dihydro-*hetero-coerbioxen-1.5-dicarbon-säure*, die durch Hydroperoxyd in Ammoniak wieder in die rote Dicarbon-säure verwandelt wird.

4.3'', 8.3'-Dioxido-*hetero-coerdianthron*-(7'.7'') (II).

1 g *hetero-Coerbioxen-1.5-dicarbon-säure* wird mit 15 ccm konz. Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, die dunkelgrüne Lösung auf Eis gegossen (anderenfalls ist der Niederschlag sehr schwer filtrierbar) und der dunkelblaue Niederschlag mit verd. Ammoniak ausgekocht. Der Rückstand (0.8 g) bildet, aus 400 Tln. siedendem Chinolin rasch umkrystallisiert, dunkelblaue, z. T. stern-artig angeordnete, flache Nadeln mit unregelmäßig geformter Spitze und violetter Oberflächen-Schimmer. Verkohlt beim Erhitzen.

4.246 mg Sbst.: 12.705 mg CO_2 , 1.030 mg H_2O . — 0.1220 g Sbst. (durch Hydro-sulfit-Reduktion von chlor-haltigem Dioxido-coerdianthron [aus chlor-haltiger Coerbioxen-1.5-dicarbon-säure] über das grüne Natriumsalz von VI, nach Abzug von 0.0023 g Asche): 0.3601 g CO_2 , 0.0281 g H_2O . — 0.1122 g Sbst. (desgl., nach Abzug von 0.0042 g Asche): 0.3239 g CO_2 , 0.0242 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 81.93, H 2.46. Gef. C 81.60, 82.05, 81.69, H 2.71, 2.63, 2.51.

Die sehr schwer lösliche Verbindung zeigt in ihren blauen Lösungen, z. B. in Nitro-benzol und Trichlor-benzol, leuchtend rote Fluoreszenz. Durch Brom werden die Lösungen fluoreszenzlos grün, nehmen aber beim Wegkochen des Broms die ursprüngliche Farbe und Fluoreszenz wieder an. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure smaragdgrün. Gegen Oxydationsmittel (z. B. CrO_3) ist auch die amorphe Substanz recht beständig.

Mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Natronlauge wird die durch Schwefelsäure und Wasser amorph gemachte Verbindung sehr leicht reduziert und in das grüne unlösliche Natriumsalz einer Dihydroverbindung, des 7', 7''-Dehydro-7', 7''-dioxy-4.3'', 8.3'-dioxido-*hetero-coerdianthrens* (VI) verwandelt, das an der Luft oder mit Wasserstoffsperoxyd rasch wieder zu dem blauen Farbstoff II oxydiert wird. Baumwolle wird bei längerem Verweilen in der wäßrigen Aufschlämmung des grünen Salzes, der man etwas Glycerin zusetzen kann, grün gefärbt und nimmt dann an der Luft einen rein blauen Ton an. Die aus dem grünen Natriumsalz durch verd. Salzsäure, langsam schon durch

luft-freies Wasser, freigemachte Küpen-Säure VI ist schwarzblau und löst sich in konz. Schwefelsäure rein blau, wird aber durch siedendes Chinolin wieder zu dem blauen Farbstoff dehydriert und löst sich daher nach dem Umkrystallisieren aus Chinolin in konz. Schwefelsäure wieder smaragdgrün.

Das grüne, chlor-freie Natriumsalz entsteht auch, wenn man den aus der chlor-haltigen roten *hetero*-Coerbioxen-1.5-dicarbonsäure vor ihrer Entchlörung durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Natronlauge durch konz. Schwefelsäure bereitet und daher gleichfalls chlor-haltigen blauen Farbstoff einige Stunden mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Natronlauge kocht (s. o. die Analysen).

7', 7''-Dioxy-4.3'', 8.3'-dioxido-*hetero*-coerdianthren (VII).

Wird 1 Teil Dioxido-*hetero*-coerdianthron in amorphem, feuchtem Zustande mit 400 Tln. 10-proz. Ammoniak und 6 Tln. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, so wird die aufgeschlämmte Substanz über grün-braun-braunrot im Laufe von 30—40 Min. rot. Löslich nur in hochsiedenden organischen Mitteln, die dehydrierend wirken, konnte sie als solche nicht umkrystallisiert werden, weshalb auf die ohnehin nicht ausschlaggebende Analyse verzichtet wurde. In konz. kalter Schwefelsäure löst sie sich blau und fällt mit Wasser unverändert rot wieder aus. Durch konz. Schwefelsäure in der Wärme wird sie in den blauen Farbstoff zurück-oxydiert, ebenso bei kurzem Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd.

4.3'', 8.3'-Disulfido-*hetero*-coerdianthron-(7'.7'') (III)²).

Wird eine Mischung von 3 g 4.8-Di-phenylmercapto-anthra-chinon-1.5-dicarbonsäure⁵) und 30 g wasser-freiem Aluminiumchlorid 4 Stdn. auf 135—140° erhitzt, so entsteht eine aus Nitro-benzol in großen, 6-seitigen, dunkelroten, in konz. Schwefelsäure rotbraun löslichen Tafeln krystallisierende, in Lösung fluoreszierende *hetero*-Coerbithien-1.5-dicarbonsäure VIII (2.9 g), die einen beachtlichen Gehalt an aromatisch gebundenem Chlor aufweist, indem das Aluminiumchlorid auch hier chlorierend wirkt. Durch 5 Min. langes Erhitzen mit 144 Tln. konz. Schwefelsäure auf 100° wird diese Säure, ohne daß das Chlor herausgenommen wird, fast quantitativ in ein sehr schwer lösliches, aus Nitro-benzol oder besser Chinolin in dunkelgrünen Nadeln krystallisierendes, in Nitro-benzol lebhaft kirschrot fluoreszierendes 4.3'', 8.3'-Disulfido-*hetero*-coerdianthron-(7'.7'') (III) verwandelt. Auch hier wird das Chlor durch längeres, etwa 24-stdg. Erhitzen der amorph gemachten Substanz (0.27 g) mit Natronlauge (120 g 6-proz. Lauge) und anteilweise zugefügtem Natriumhydrosulfit (5 g) im wasserstoff-gefüllten Kolben im siedenden Wasserbade herausgenommen (vergl. Coerbioxen-dicarbonsäure V) unter Bildung des braunen Natriumsalzes des 7'.7''-Dehydro-7'.7''-dioxy-4.3'', 8.3'-disulfido-*hetero*-coerdianthrens (IX); letzteres wird durch Salzsäure freigemacht und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus je 400 Tln. siedendem Chinolin zum Disulfido-*hetero*-coerdianthron dehydriert, das sich in dunkelblaugrünen Blättern ausscheidet und in konz. Schwefelsäure gelbbraun in Lösung geht.

4.082 mg Subst. (2-mal aus Chinolin): 11.245 mg CO_2 , 0.900 mg H_2O . — 3.037 mg Subst. (4-mal aus Chinolin): 8.365 mg CO_2 , 0.725 mg H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$. Ber. C 75.98, H 2.28. Gef. C 75.13, 75.12, H 2.47, 2.67.

Auch diese Verbindung wird in amorphem Zustande durch mehrstdg. Erhitzen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Ammoniak über das Dihydroderivat IX hinaus in ein dunkelviolettes Tetrahydroderivat, 7'.7''-Dioxy-4.4'', 8.3'-disulfido-*hetero*-coerdianthren (entspr. VII), verwandelt. Dieses löst sich in siedendem Chinolin rot, wird aber bei längerem Kochen der Lösung wieder zu dem grünen Disulfido-*hetero*-coerdianthron dehydriert.

4.8-Diamino-1.5-diphenoxy-anthrachinon.

Man erhitzt 1 g 4.8-Dichlor-1.5-diamino-anthrachinon⁵⁾ mit 12 g Phenol und 5 g gepulvertem Ätzkali 3 Stdn. auf 160—170°, wobei ein Teil des Reaktionsproduktes sich schon in der Hitze ausscheidet. Aus siedendem Nitro-benzol dunkelrote Krystallblätter mit grünmetallischem Glanze. Schmp. nach vorherigem Sintern bei 282°.

0.1731 g Sbst.: 10.07 ccm N (17°, 749 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ (422.16). Ber. N 6.64. Gef. N 6.75.

Die Lösung in konz. H_2SO_4 ist dunkelgrün und wird bei 80—100° durch Sulfonierung gelbrot.

1.4.5.8-Tetraphenoxo-anthrachinon.

Man erhitzt 1 g 4.8-Dichlor-1.5-dinitro-anthrachinon mit einer Lösung von 2.5 g KOH in 6 g Phenol 4 Stdn. auf 150°, gießt in Wasser, saugt ab und krystallisiert aus Eisessig. Dunkelgelbe Nadeln. Schmp. 234—235°.

0.1623 g Sbst.: 0.4696 g CO_2 , 0.0616 g H_2O .

$\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (576.19). Ber. C 79.14, H 4.20. Gef. C 78.91, H 4.25.

Die Verbindung wird durch alkalisches $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ nicht verändert. Die Lösung in konz. H_2SO_4 ist blau.

Anhang.

1. Versuchs-Reihe (bearbeitet von Herbert Hähle).

1.5-Diamino-4.8-dianilino-anthrachinon⁹⁾.

Durch 1-stdg. Kochen von 5 g 4.8-Dichlor-1.5-diamino-anthrachinon⁵⁾ in 90 g Anilin mit 3 g wasser-freiem Kaliumacetat und einer Spur Kupferpulver. Aus Nitro-benzol blauschwarze Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz. Schmp. 330°.

0.0628 g Sbst.: 0.1712 g CO_2 , 0.0273 g H_2O . — 0.1026 g Sbst.: 11.8 ccm N (17°, 765 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$ (420.20). Ber. C 74.25, H 4.8, N 13.34. Gef. C 74.37, H 4.86, N 13.63.

4.8-Dianilino-1.5-dicyan-anthrachinon.

Man kocht 10 g 4.8-Dichlor-1.5-dicyan-anthrachinon⁵⁾ mit 200 g Anilin, 6 g trockenem Kaliumacetat und einer Spur Kupferpulver 1 Stde. und krystallisiert die nach dem Erkalten ausgeschiedene und mit verd. Salpetersäure ausgekochte Verbindung aus siedendem Nitro-benzol. Sternförmig angeordnete, prismatische Krystallblätter, in dünner Schicht gelbbraun, in dicker Schicht weinrot, löslich in kalter konz. Schwefelsäure blauviolett, beim Erwärmen blau, bei sehr hoher Temperatur grün. Schmp. etwa 360°. Ausbeute 88 % d. Th.

0.0617 g Sbst.: 0.1726 g CO_2 , 0.0201 g H_2O . — 0.0498 g Sbst.: 5.6 ccm N (24°, 756 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$ (440.17). Ber. C 76.33, H 3.66, N 12.73. Gef. C 76.31, H 3.64, N 12.86.

⁹⁾ vergl. Engl. Pat. (Ciba) 293006, 295257; C. 1928, II 2064, 2512.

Kondensations - Versuche nach den Dtsch. Reichs-Patt. 126444 und 262469 (Fr. Bayer & Co.) führten zu keinen einheitlichen Verbindungen. 1-stdg. Erhitzen mit 70-proz. Schwefelsäure auf 150—160° ergab ein Produkt, aus dessen alkali-unlöslichem Teil sich durch Pyridin etwas von dem im angegebenen Patent 126444 angeführten, aus 1,5-Dianilino-anthrachinon erhältlichen Acridin-Derivat $C_{28}H_{14}N_2$ (Dehydro-*hetero*-coerdiamiden) herausholen ließ (Abspaltung von CN als CO_2).

1,5-Dicyan-4,8-di-*p*-toluidino-anthrachinon.

Durch Kochen von 4,8-Dichlor-1,5-dicyan-anthrachinon, *p*-Toluidin, Kaliumacetat und einer Spur Kupferpulver. Krystallisiert aus Nitro-benzol in sternförmig angeordneten, prismatischen Nadeln, in dünner Schicht gelbbraun, in dicker Schicht weinrot. Schmp. etwa 365°. Ausbeute 87 % d. Th.

0.0756 g Sbst.: 0.2130 g CO_2 , 0.0301 g H_2O . — 0.0503 g Sbst.: 5.2 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{30}H_{20}O_2N_4$ (468.20). Ber. C 76.89, H 4.31, N 11.97.

Gef. „ 76.86, „ 4.45, „ 11.86.

Durch 1-stdg. Erhitzen mit 70-proz. Schwefelsäure auf 130—140° erhielten wir auch hier aus dem in Lauge unlöslichen basischen Anteil des Reaktionsproduktes durch Extrahieren mit Pyridin und Aufarbeiten des Pyridin-Extraktes 6—7 % des Ausgangsmaterials an dem in der angezogenen Patentschrift 126444 erwähnten Acridin-Derivat aus 1,5-Di-*p*-toluidino-anthrachinon.

$C_{28}H_{18}N_2$. Ber. C 87.92, H 4.74, N 7.33. Gef. C 87.88, H 4.38, N 7.43.

2. Versuchsreihe (bearbeitet von Hans Behr).

1,5-Diamino-2,4,6,8-tetrachlor-anthrachinon¹⁰⁾.

Durch 2-stdg. Kochen von 1 Tl. amorphem 1,5-Diamino-anthrachinon in 10 Tln. Benzol mit 5 Tln. Sulfurylchlorid. Wurde durch öfteres Krystallisieren aus je 15 Tln. siedendem Nitro-benzol gereinigt. Rote Nadeln. Ist bei 360° noch nicht geschmolzen.

0.1066 g Sbst.: 0.1624 g AgCl.

$C_{14}H_6O_2N_2Cl_4$. Ber. Cl 37.73. Gef. Cl 37.69.

1,5-Diamino-4,8-dianilino-2,6-dichlor-anthrachinon.

Durch 6-stdg. Kochen von 1 g 1,5-Diamino-2,4,6,8-tetrachlor-anthrachinon mit 45 g Anilin, 0.6 g wasser-freiem Kaliumacetat und einer Spur Kupferpulver. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle wurden mit verd. Salpetersäure ausgezogen (Ausbeute 90 %) und aus Nitro-benzol umgelöst. Metallisch glänzende, blaue Nadeln; in konz. H_2SO_4 mit schmutzgrüner Farbe löslich.

0.1536 g Sbst.: 0.3594 g CO_2 , 0.0515 g H_2O . — 0.1962 g Sbst.: 19.6 ccm N (18°, 749 mm). — 0.1516 g Sbst.: 0.0875 g AgCl.

$C_{28}H_{18}O_2N_4Cl_2$. Ber. C 63.93, H 3.69, N 11.47, Cl 14.34.

Gef. „ 63.83, „ 3.75, „ 11.55, „ 14.29.

¹⁰⁾ vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 158951 (Bad. Anilin- u. Soda-Fabr.); C. 1905, I 842.
Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LXVII.

1.5-Diamino-4.8-di-*p*-toluidino-2.6-dichlor-anthrachinon¹¹⁾.

Durch 4-stdg. Kochen von 1 g 1.5-Diamino-2.4.6.8-tetrachlor-anthrachinon mit 45 g *p*-Toluidin, 1 g wasser-freiem Kaliumacetat und einer Spur Kupferpulver, Zufügen von 20 g siedendem Nitro-benzol und langsames Erkalten. Blaue, metallisch glänzende Nadeln. Ausbeute 90 % d. Th.

0.1637 g Sbst.: 0.3901 g CO₂, 0.0645 g H₂O. — 0.1865 g Sbst.: 17.72 ccm N (19°, 754 mm). — 0.1189 g Sbst.: 0.0655 g AgCl.

C₂₈H₂₂O₂N₄Cl₂. Ber. C 65.12, H 4.26, N 10.86, Cl 13.57.
Gef. „ 65.01, „ 4.41, „ 11.02, „ 13.63.

1.5-Dicyan-2.4.6.8-tetrachlor-anthrachinon.

Man diazotiert 10 g 1.5-Diamino-2.4.6.8-tetrachlor-anthrachinon in 200 g konz. Schwefelsäure mit 3.9 g NaNO₂ in 120 g konz. H₂SO₄ innerhalb $\frac{1}{4}$ Stde., läßt noch 1 Stde. bei 15–20° stehen — eine Probe muß nun, mit Eis zerrührt, einen hellgelben Niederschlag geben —, gießt auf 270 g Eis und rührt so lange Glaubersalz ein, bis sich kein Diazoniumsulfat mehr ausscheidet. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. saugt man von diesem bei 0° ab, trägt das Diazoniumsulfat, mit 270 g Wasser angerührt, bei 40–50° in eine aus 26.5 g Kupfervitriol, 29.1 g Cyankalium und 150 g H₂O bereitete Kalium-Kupfer-Cyanür-Lösung ein und erhitzt zum Sieden. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung wird heiß abgesaugt, das Roh-nitril mit verd. Salpetersäure ausgekocht und mit Tierkohle aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Große, hellbraune Nadeln.

0.1660 g Sbst.: 0.2944 g CO₂, 0.0089 g H₂O. — 0.2151 g Sbst.: 13.35 ccm N (20°, 757 mm). — 0.1067 g Sbst.: 0.1550 g AgCl.

C₁₆H₂O₂N₂Cl₄. Ber. C 48.48, H 0.51, N 7.07, Cl 35.86.
Gef. „ 48.39, „ 0.60, „ 7.20, „ 35.94.

1.5-Dicyan-4.8-dianilino-2.6-dichlor-anthrachinon.

Der Ersatz von α -ständigem Chlor im 1.5-Dicyan-2.4.6.8-tetrachlor-anthrachinon vollzieht sich rascher als im 1.5-Diamino-2.4.6.8-tetrachlor-anthrachinon (s. o.). Man kocht 1 g 1.5-Dicyan-2.4.6.8-tetrachlor-anthrachinon mit 45 g reinem Anilin, 2 g entwässertem Kaliumacetat und einer Spur Kupferpulver 3 Stdn. und krystallisiert die beim Erkalten ausgeschiedene Verbindung nach Entfernung des Kupfers mit verd. Salpetersäure mehrmals aus Nitro-benzol. Violettbraune Nadeln, löslich mit dunkelroter oder violettroter Farbe in höhersiedenden organischen Mitteln.

0.1725 g Sbst.: 0.4173 g CO₂, 0.0441 g H₂O. — 0.1836 g Sbst.: 17.91 ccm N (21°, 750 mm). — 0.1255 g Sbst.: 0.0703 g AgCl.

C₂₈H₁₄O₂N₄Cl₂. Ber. C 66.01, H 2.75, N 11.02, Cl 13.95.
Gef. „ 66.00, „ 2.86, „ 11.18, „ 13.86.

1.5-Dicyan-4.8-di-*p*-toluidino-2.6-dichlor-anthrachinon.

Durch 3-stdg. Kochen von 0.2 g 1.5-Dicyan-2.4.6.8-tetrachlor-anthrachinon mit 9 g *p*-Toluidin, 0.2 g entwässertem Kaliumacetat und einer Spur Kupferpulver, Weglösen des *p*-Toluidins mit Äther, Auskochen

¹¹⁾ v ergl. Dtsch. Reichs-Pat. 120898 (Bad. Anilin- u. Soda-Fabr.); C. 1901, I 1255.

des Reaktionsproduktes mit verd. Salpetersäure und Umkrystallisieren aus Nitro-benzol. Ausbeute 95 % d. Th. Grünmetallisch glänzende, dunkelbraune, im durchfallenden Lichte violette Nadeln, mit roter Farbe löslich in höhersiedenden Mitteln.

0.1571 g Sbst.: 0.3854 g CO₂, 0.0484 g H₂O. — 0.1997 g Sbst.: 18.05 ccm N (22°, 763 mm). — 0.1224 g Sbst.: 0.0650 g AgCl.

C₃₀H₁₈O₂N₄Cl₂. Ber. C 67.06, H 3.37, N 10.43, Cl 13.20.
Gef. „ 66.92, „ 3.44, „ 10.50, „ 13.14.

3. Versuchs-Reihe.

4.8-Dianilino-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure-chlorid.

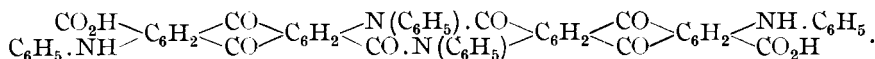
Man erhitzt 1 g 4.8-Dianilino-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure⁵⁾ mit 15 ccm Benzol und 1.1 g PCl₅ 2 Stdn. zum Sieden. Die Säure geht vollkommen in Lösung und krystallisiert beim Erkalten als Säure-chlorid in blauen, kupferglänzenden, rhombenförmigen Blättern. Ausbeute 1 g. Schmp. 280—290°.

0.1897 g Sbst.: 0.1023 g AgCl.

C₂₈H₁₆O₄N₂Cl₂ (515.07). Ber. Cl 13.77. Gef. Cl 13.34.

Das Säure-chlorid löst sich leicht in Eisessig, wird aber, in dieser Lösung erhitzt, rasch in die freie Säure zurückverwandelt (Schmp. 320°), die in schönen Nadeln ausfällt und auf diesem Wege gereinigt werden kann.

Dimeres Säure-anilid,



Kocht man 0.5 g Säure-chlorid 2 Stdn. mit 20 ccm Nitro-benzol, destilliert die Hälfte des Nitro-benzols ab und fügt zur heißen Lösung 10 ccm siedenden Eisessig, dann krystallisiert die Verbindung beim Erkalten in länglichen, schwach metallisch glänzenden, blauen Blättern in einer Menge von 0.25 g. Sie schmilzt nach vorherigem Sintern bei 330—335°.

0.1334 g Sbst.: 0.3606 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 4.092 mg Sbst.: 0.231 ccm N (21.5°, 753.5 mm).

C₅₆H₃₂O₁₀N₄. Ber. C 73.04, H 3.5, N 6.09.
Gef. „ 73.74, „ 3.81, „ 6.49.

Bei ihrer Entstehung reagieren 2 Mol. Dicarbonsäure-chlorid so miteinander, daß jede mit einem —CO.Cl in eine Gruppe —NH.C₆H₅ der anderen eingreift, während das zweite —CO.Cl durch den heißen Eisessig in —CO₂H verwandelt wird. Die Verbindung ist leicht löslich in Pyridin und wird durch alkohol. Kalilauge in 4.8-Dianilino-anthrachinon-1.5-dicarbonsäure zurückverwandelt.

1.5-Dicarboxy-coerbiamidiniumdichlorid (X).

Man erhitzt 15 g amorphe 4.8-Dianilino-1.5-dicarbonsäure mit 150 g wasserfreiem AlCl₃¹²⁾ 6 Stdn. auf 145°, zersetzt den Kuchen mit Eis und Salzsäure und kocht das Rohprodukt so oft mit mäßig verdünnter Salzsäure aus, als noch ein grünes Filtrat entsteht. Der dunkle Rückstand be-

¹²⁾ Die Natrium-Aluminium-Chlorid-Schmelze, sowie das Dtsch. Reichs-Pat. 436539 der I.-G. Farbenindustrie A.-G. waren zur Zeit dieser Versuche noch nicht bekannt.

steht fast ausschließlich aus unveränderter Dianilino-dicarbonsäure. Man kann auch das vom Aluminiumchlorid durch Eis und Salzsäure befreite Rohprodukt in heißem Ammoniak lösen, die violette siedende Lösung stark salzsauer machen und dies so oft wiederholen, als noch ein grünes Filtrat entsteht. Die grünen Filtrate werden auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, die Eindampfrückstände mit so wenig kaltem Wasser verrührt, daß die anorganischen Salze eben in Lösung gehen, während das Coerbiamidinumchlorid in länglichen, violetten Krystallen zurückbleibt (7.5 g, neben 6.2 g unveränderter Dianilino-dicarbonsäure). Für die Analyse wurde das Chlorid in 100 Tln. siedender Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure: 1 Vol. Wasser) gelöst und das von etwas Ungelöstem durch eine Glasfritte abgesaugte Filtrat auf $\frac{1}{10}$ eingeeengt. Nach 24 Stdn. war das Chlorid in grünmetallisch glänzenden, violettblauen Blättern oder Nadeln auskrystallisiert und wurde über Ätzkali getrocknet. Die Lösung in Natronlauge ist erst grün, wird aber beim Erwärmen rasch blau.

0.1027 g Subst.: 0.0571 g AgCl.

$C_{28}H_{16}O_4N_2Cl_2$. Ber. Cl 13.77. Gef. Cl 13.76.

Zur Darstellung der freien Base lösten wir 1 g des Chlorids in wenig verd. Ammoniak, kochten aus dem Filtrate das überschüssige Ammoniak weg und machten eben salzsauer. Der Niederschlag ist dunkelblaugrün (0.84 g) und löst sich in Natronlauge und Ammoniak blau. Er ist chlorfrei.

0.1244 g Subst. (nach Abzug von 0.0010 g Asche): 0.3194 g CO_2 , 0.0400 g H_2O .

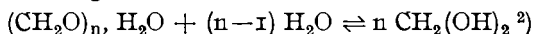
$[C_{28}H_{16}O_4N_2]_2OH$. Ber. C 70.27, H 3.79. Gef. C 70.00, H 3.60.

Die Base löst sich in konz. Schwefelsäure grün. Mit alkalischem $Na_2S_2O_4$ gibt sie eine luftempfindliche Küpe von blaugrüner Farbe und roter Fluoreszenz, aus der die Küpen-Säure durch Essigsäure als blauer Niederschlag ausgeschieden wird, wahrscheinlich Coerbiamiden-dicarbonsäure (XI), dessen Luft-Empfindlichkeit der des Dihydro-phenazins an die Seite gestellt werden kann.

117. K. Hess: Zu H. Staudingers 89. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen.

(Eingegangen am 10. März 1934.)

In einer vorangehenden Untersuchung¹⁾ wurde die Einstellung des von F. Auerbach und H. Barschall in wäßrigen Formaldehyd-Lösungen angenommenen Gleichgewichts:



auf interferometrischem Wege kinetisch verfolgt. Dabei ergab sich, daß die Reaktion katalytisch stark durch H^+ und OH^- beeinflusst wird, und daß ein iso-elektrisches Gebiet besteht ($P_H = 3-4$), in dem die Reaktionskonstante ein Minimum durchläuft. Dadurch war zum ersten Mal der amphotere Charakter der in Wasser gelösten Formaldehyd-Moleküle streng erwiesen³⁾

¹⁾ M. Wadano, C. Trogus u. K. Hess, B. **67**, 174 [1934]; M. Wadano, B. **67**, 191 [1934].

²⁾ Druckfehler-Berichtigung: Auf S. 183 unserer Mitteilung ist in den Gleichungen I, II und III selbstverständlich jeweils der Faktor 3 zu streichen.

³⁾ vergl. dazu schon die Vermutung von H. Euler u. T. Lövgren, Ztschr. anorgan. Chem. **147**, 123 [1925].