

Schließlich müssen wir noch auf eine Angabe von R. Kuhn, Th. Wagner-Jauregg und H. Kaltschmidt<sup>12)</sup> über das Flavin aus Leber eingehen. Es war uns — nicht ohne Mühe — gelungen, ein Leber-Flavin rein zu erhalten<sup>13)</sup>, aber die Ausbeute war sehr klein: 300 kg Leber (Frischgewicht) ergaben nur 28 mg reines Pigment. R. Kuhn und Mitarbeiter<sup>3)</sup> kritisierten diesen Befund und gaben an, daß die aus 300 kg Leber isolierte Flavin-Menge bereits in 2 kg Leber enthalten sei; sie gründeten diese Annahme darauf, daß sie nach der alkalischen Photolyse von Leber-Auszügen einen Chloroform-Extrakt gewannen, dessen Gehalt an Lumi-flavin mit dem Pulfrich-Stufen-Photometer bestimmt wurde.

Bei dem Versuch, diese 28 mg Flavin aus 2 kg Leber wirklich zu isolieren, scheinen R. Kuhn und Mitarbeiter aber auf dieselben Schwierigkeiten gestoßen zu sein wie wir, denn in einer nachfolgenden Arbeit<sup>14)</sup> gelang es ihnen bloß, 48 mg Hepa-flavin aus 90 kg Leber-Preßrückständen, die etwa 300—600 kg Frisch-leber entsprechen werden, zu fassen. Diese Ausbeute liegt in derselben Größenordnung wie die von uns früher gefundene. Daß auch im Leber-Preßsaft Flavin enthalten ist, verändert diese Berechnung nicht wesentlich.

Wir möchten daher der Meinung Ausdruck geben, daß die Flavin-Bestimmungen durch kolorimetrische Messung der chloroform-löslichen Photolysenprodukte mit einer gewissen Vorsicht ausgelegt werden sollten; nicht nur deswegen, weil sie auf der (unbewiesenen) Voraussetzung beruhen, daß nur Lacto-flavin zur Bildung gelber Farbstoffe bei alkalischer Belichtung befähigt ist, sondern auch im Hinblick darauf, daß die gelbe Farbe auch von anderen Begleit-pigmenten mitbeeinflußt sein könnte. Die quantitative Isolierung des reinen Lumi-flavins würde hier schon bedeutend größere Sicherheit bieten. Daß die Arbeiten über Flavine so oft revisions-bedarftig waren, hängt wohl auch damit zusammen, daß es manchmal an der notwendigen Reinheit der Präparate gefehlt hatte.

#### 412. Karl Zahn: Über 1.4-Dioxy-9-anthron und 1-Oxy-4.9-anthrachinon.

(Eingegangen am 14. November 1934.)

Anthrachinon und zahlreiche seiner Substitutionsprodukte gehen bei geeigneter Reduktion unter Eliminierung eines *meso*-Sauerstoffatoms in die Anthranol-Anthron-Stufe über. Versucht man, nach einer der hierfür üblichen Reduktionsmethoden vom Chinizarin aus zu dem entsprechenden 1.4-Dioxy-anthron zu gelangen, so zeigt sich, daß die Reduktion mit der Bildung von Hydro-chinizarin stehen bleibt. Es werden also lediglich 2 Wasserstoffatome aufgenommen, ohne daß unter den üblichen Bedingungen Sauerstoff eliminiert wird. Reduziert man energischer, so wird Sauerstoff aus einem Seitenkern des Moleküls herausgenommen<sup>1)</sup>, eine Reaktion, die ohne weiteres verständlich ist, wenn das Hydro-chinizarin, wie ich bei anderer Gelegenheit ausführte<sup>2)</sup>, als 1.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthrahydrochinon (I) formuliert

<sup>12)</sup> B. 67, 1452 [1934].

<sup>13)</sup> Helv. chim. Acta 17, 419 [1934].

<sup>14)</sup> B. 67, 1770 [1934].

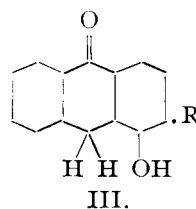
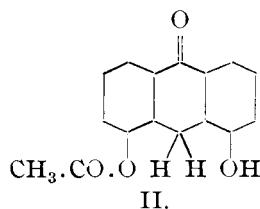
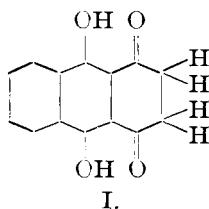
<sup>1)</sup> Liebermann, A. 212, 15 [1882]; Dissertat. Lebrecht Cassel, Frankfurt a. M., Greifswald 1928, S. 8.

<sup>2)</sup> A. 462, 77 [1928].

wird. Der Angriff des Wasserstoffs richtet sich eben, wie hiernach zu erwarten ist, auf eines der Oxo-Sauerstoffatome des Seitenkerns, das der Eliminierung anheimfällt.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn man nicht vom freien Chinizarin ausgeht, sondern von Derivaten, bei denen die beweglichen Hydroxyl-Wasserstoffatome in geeigneter Weise ersetzt sind. So gelingt es ohne Schwierigkeit, vom Diacetyl-chinizarin ausgehend, ein entsprechendes Anthron-Derivat zu fassen. Wegen der leichten Verseifbarkeit der Acylgruppen muß die Reduktion bei Abwesenheit von Alkali oder starker Mineralsäure durchgeführt werden. Neben der katalytischen Reduktion im neutralen Mittel hat sich Hydrosulfit in essigsaurer Suspension am zweckmäßigsten erwiesen. Aber trotz aller Vorsichtsmaßregeln wird doch noch eine der beiden Acetylgruppen abgespalten, und es entsteht in glatter Reaktion ein Monoacetyl-1,4-dioxy-anthron.

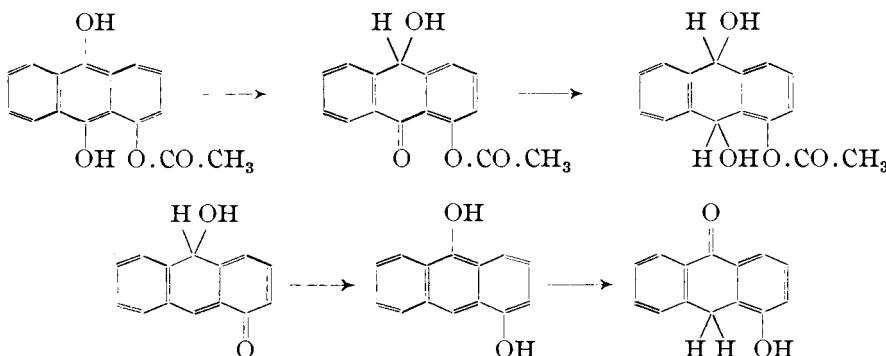
Diese auffallende Beobachtung, der unmöglich ein einfacher Verseifungsprozeß zu Grunde liegen konnte, gab Veranlassung, die Reduktion auf andere  $\alpha$ -Acetoxy-anthrachinone auszudehnen, um so einen tieferen Einblick in den Reaktions-Mechanismus zu gewinnen. Dabei hat sich gezeigt, daß in jedem Falle einer der jeweils vorhandenen  $\alpha$ -ständigen Acetylreste abgesprengt wird, und daß die Reduktion mit Hydrosulfit allgemein schon unter solchen Bedingungen erfolgt, unter denen beispielsweise Anthrachinon und  $\beta$ -Acetoxy-anthrachinon nur zum entsprechenden Hydrochinon und keineswegs bis zur Anthron-Stufe durchreduziert werden. So entsteht aus Diacetyl-chrysazin ein Monoacetyl-dioxy-anthron (II), das bei der Verseifung in 4,5-Dioxy-9-anthron übergeht. Ebenso liefert Diacetyl-alizarin ein Monoacetyl-Derivat (III, R = O.CO.CH<sub>3</sub>), das sich zu 3,4-Dioxy-9-anthron verseifen läßt. Acetyl-alizarin-2-methyläther wird direkt zu 3-Methoxy-4-oxy-9-anthron (III, R = OCH<sub>3</sub>),  $\alpha$ -Acetoxy-anthrachinon zu 4-Oxy-9-anthron (III, R = H) reduziert<sup>3)</sup>.



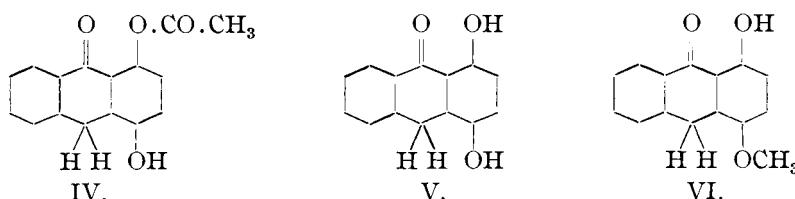
Es ergibt sich also die Tatsache, daß immer der zu einer  $\alpha$ -ständigen Acetoxygruppe benachbarte *meso*-Sauerstoff eliminiert wird, und daß die Abspaltung dieses einen Acetylrestes einen integrierenden Bestandteil des Reduktionsprozesses darstellt. Für den Mechanismus dieser Reaktion muß man annehmen, daß sich das primär entstehende Anthrahydrochinon-Derivat infolge des  $\alpha$ -ständigen Acetoxyls zum entsprechenden Oxanthron-Derivat

<sup>3)</sup> Die Reduktion der  $\alpha$ -Acetoxy-anthrachinone wurde am 15. Oktober 1928 zum Patent angemeldet; Dtsch. Reichs-Pat. 501089. Später haben sich Cross und Perkin (Journ. chem. Soc. London 1930, 292) mit demselben Gegenstand beschäftigt. Ihre Reduktionsmethode — Zinnchlorür-Salzsäure in Eisessig — konnte jedoch einen Einblick in den Reaktions-Ablauf nicht vermitteln und mußte beim Diacetyl-chinizarin versagen.

ketisiert, das dann leicht der weiteren Reduktion anheimfällt<sup>4)</sup>. Durch Addition zweier Wasserstoffatome wird zwischenzeitlich ein  $\alpha$ -Acetoxy-9,10-dihydro-antrahydrochinon gebildet, und dieses spaltet nun nicht, wie man erwarten sollte, transannular Wasser ab, sondern das zu der Acetoxygruppe *peri*-ständige Hydroxyl tritt mit dem Acetylrest als Essigsäure aus, worauf dann schließlich durch Wanderung von 2 Wasserstoffatomen Stabilisierung zum entsprechenden 4-Oxy-9-antron stattfindet:



Auf Grund des hier geschilderten Reduktionsprozesses stellt das oben erwähnte, aus Chinizarin-diacetat entstehende Reduktionsprodukt das 1-Acetoxy-4-oxy-9-antron (IV) dar. Die Verbindung liefert mit Benzoylchlorid 1-Acetoxy-4,9-dibenzoyloxy-anthracen, das bei der Oxydation mit Chromsäure in Acetyl-benzoyl-chinizarin übergeht, und gibt damit die Möglichkeit, zu gemischten Acylderivaten des Chinizarins zu gelangen. Durch erschöpfende Acetylierung entsteht 1,4,9-Triacetoxy-anthracen (X), durch Verseifung 1,4-Dioxy-9-antron (V)<sup>5)</sup>.



Das 1,4-Dioxy-9-antron ist dadurch ausgezeichnet, daß eines der beiden Hydroxyle besonders reaktionsfähig ist. Die Verbindung läßt sich überraschend leicht alkylieren, wenn man mit Methanol oder Äthylalkohol bei Gegenwart von Mineralsäure kurze Zeit erhitzt. Geht man vom Acetyl-

<sup>4)</sup> Das einfache Oxanthron wird im Gegensatz zum desmotropen Anthrahydrochinon schon in der Kälte, beispielsweise durch Zinkstaub und Eisessig, reduziert; vergl. K. H. Meyer, A. 379, 52 [1910].

<sup>5)</sup> Die Angaben von Pleus, B. 35, 2924 [1902], und von Liebermann, B. 38, 1795 [1905], sind irrtümlich. Ihr vermeintliches 1,4-Dioxy-antron war nichts anderes als Hydro-chinizarin. Neuerdings haben Barnett, Goodway und Savage, B. 64, 2194 [1931], die Verbindung aus 2,5-Dimethoxy-diphenylmethan-2'-carbonsäure dargestellt, aber offenbar nicht in reinem Zustande erhalten.

derivat (IV) aus, so findet gleichzeitige Verseifung statt. Die Ursache der Reaktivität ist auf das *para*-ständige Hydroxyl bzw. Acetoxy zurückzuführen, denn 4-Oxy-9-anthron läßt sich auf diese Weise nicht veräthern. War auch anzunehmen, daß das zur Methylengruppe benachbarte Hydroxyl alkyliert würde, so ergibt sich die Konstitution VI für die Äther zweifelsfrei aus der Tatsache, daß sie sich mit Isatin-2-anilen zu indigoiden Farbstoffen kondensieren lassen. Es tritt hier die Analogie zum 1-Oxy-9-anthron zu Tage, das die gleiche Reaktion eingeht<sup>6)</sup> im Gegensatz zu dem isomeren 4-Oxy-9-anthron (III, R = H), das derselben nicht zugänglich ist.

Außer dem reaktionsfähigen Hydroxyl-Wasserstoff enthält das 1,4-Dioxy-9-anthron ein weiteres labiles Wasserstoffatom, das in Verbindung mit dem ersten zu einem interessanten Verhalten gegen Oxydationsmittel führt. Im Gegensatz zu dem allgemeinen Verhalten der Anthrone, welche mit Eisen(III)-chlorid in der Hauptsache unter Wegnahme eines Wasserstoffatoms aus der Molekel zu Dianthrenen kondensiert werden, findet im vorliegenden Falle eine glatte Herausnahme von 2 Wasserstoffatomen statt, und es entsteht eine gut charakterisierte, intensiv rot gefärbte Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{14}H_8O_3$ . Diese Verbindung stellt ein Oxy-chinon dar, wird durch Jodwasserstoff-Eisessig in der Kälte reduziert, ist in Alkalien löslich und liefert beim Acetylieren in Pyridin ein gelbes Monoacetyl-Derivat.

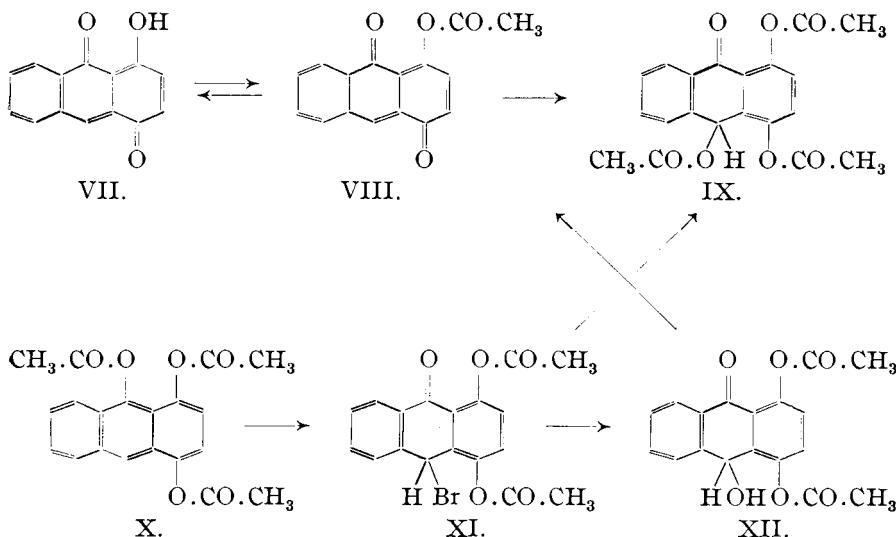
Das gleiche Acetoxy-chinon erhält man direkt, wenn man unter milden Bedingungen Eisen(III)-chlorid auf die Verbindung (IV) einwirken läßt. Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß neben dem Hydroxyl-Wasserstoff ein Wasserstoffatom der Methylengruppe herausgenommen wird, und daß in dem Dehydrierungsprodukt das 1-Acetoxy-4,9-anthrachinon (VIII) vorliegt. Es muß freilich dahingestellt bleiben, ob das Wasserstoffatom direkt vom Kohlenstoff oder erst nach vorübergehender Wanderung zum Anthron-Sauerstoff abgelöst wird. Läßt sich auch nicht mit absoluter Sicherheit von dem Acetyl-derivat rückwärts auf die Struktur des freien Oxy-chinons schließen, so spricht doch die bedeutende Farbintensität auch hier für eine *ortho*-chinoide Konstitution, und es bestehen keine Bedenken, die Verbindung als 1-Oxy-4,9-anthrachinon (VII) anzusprechen. Ihre Bildungs-Tendenz ist so groß, daß selbst der Äther VI durch Eisenchlorid in das Oxy-chinon übergeführt wird. Die Verbindung gehört zu einer Klasse von Chinonen, die bisher so gut wie nicht erforscht und als *ana*-Chinone zu bezeichnen sind.

Das 1-Acetoxy-4,9-anthrachinon konnte noch auf anderem eindeutigen Wege gewonnen werden, wodurch seine Struktur erhärtet wird. Läßt man auf 1,4,9-Triacetoxy-anthracen (X) Brom einwirken, so erhält man zunächst 1,4-Diacetoxy-10-brom-anthron (XI): es wird also aus einem als Zwischenphase anzunehmenden Brom-Additionsprodukt nicht, wie man hätte erwarten sollen, Bromwasserstoff abgespalten, sondern Acetyl-bromid. Es handelt sich hier um eine Reaktion, die offenbar allgemein bei Acetyl-anthranothen eintritt<sup>7)</sup>. Sie gilt aber nur für die Ester des Anthranols mit Essigsäure oder substituierten Essigsäuren. Die Benzoyl-derivate verhalten sich anders, bei ihnen wird Bromwasserstoff abgespalten, und es entstehen bromierte Benzoyl-anthranoole. Die Ursache ist darin zu suchen, daß — wie auch aus anderen Daten hervorgeht — der Rest einer

<sup>6)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 242053; Friedl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 10, 532.

<sup>7)</sup> vergl. Barnett, Cook u. Matthews, B. 58, 976 [1925].

aromatischen Säure fester an Sauerstoff gebunden ist als der einer fetten oder fett-aromatischen Säure.



Wird das Diacetoxy-brom-antron (XI) der Hydrolyse mit wäßrigem Aceton unterworfen, so entsteht durch Austausch von Brom gegen Hydroxyl 1,4-Diacetoxy-oxanthron (XII), eine instabile Verbindung, bei der das sekundäre Hydroxyl überraschend leicht mit dem benachbarten Acetylrest als Essigsäure austritt unter glatter Bildung des 1-Acetoxy-4,9-anthrachinons (XII → VIII). Es handelt sich dennach um Abspaltung aus einer 1,4-Stellung und Aufrichtung eines Systems konjugierter Doppelbindungen. Der Reaktions-Verlauf entspricht vollkommen dem oben dargelegten Schema für die Reduktion der Acetoxy-anthrachinone, welches damit eine wesentliche Stütze erhält.

Im Gegensatz zu den 9,10-Anthrachinonen finden sich die wesentlichsten Chinon-Merkmale bei den 4,9-Anthrachinonen wieder. Sie zeigen zunächst ein der Thieleschen Reaktion analoges Verhalten gegen Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure. Das 1-Acetoxy-4,9-anthrachinon addiert die Elemente des Anhydrids unter Bildung des 1,4,10-Triacetoxy-9-anthrons (IX). Die gleiche Verbindung entsteht auch aus 1,4-Diacetoxy-bromanthron (XI) durch Austausch des Broms gegen Acetoxy und geht durch weitere Acetylierung in 1,4,9,10-Tetraacetoxy-anthracen über. Damit ist die Konstitution sichergestellt. Die Anhydrid-Reaktion stellt auch hier die Addition an ein konjugiertes System dar, interessant dadurch, daß sich Acetoxy nicht in 2-Stellung, sondern an dem Ort der größten Reaktionsfähigkeit, am *meso*-Kohlenstoff in 10-Stellung, anlagert.

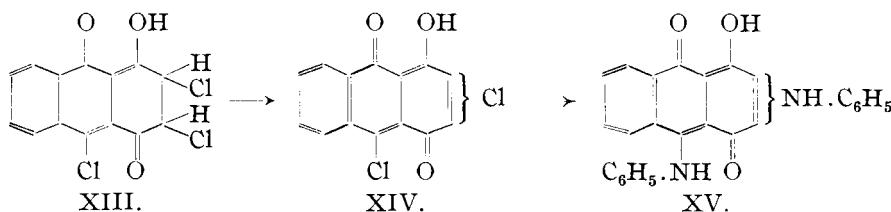
Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Chinizarin hat Green<sup>8)</sup> eine Verbindung dargestellt, die ein Chlorlderivat des hier beschriebenen 1-Oxy-4,9-anthrachinons sein muß. Sie zeigt in ihrem ganzen Verhalten eine fast

<sup>8)</sup> Journ. chem. Soc. London 1926, 1428.

vollkommene Analogie damit und besitzt zweifellos die ihr von Green zugeschriebene Struktur des 1-Oxy-10-chlor-4,9-anthrachinons. Es ist nun gelungen, diese Verbindung durch vorsichtiges Acetylieren in Pyridin in ein Monoacetyl-Derivat überzuführen. Dasselbe ist gegen Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure äußerst empfindlich und liefert damit schon in der Kälte Diacetyl-chinizarin. Auch dieser Vorgang ist einfach zu deuten, wenn man als erste Phase eine der obigen analoge Thiele-sche Reaktion und darauf die Abspaltung von Acetylchlorid aus der instabilen *gem.-*Acetoxy-Chlor-Gruppierung annimmt.

Der chinoide Charakter der 4,9-Chinone zeigt sich weiter in ihrem Verhalten gegen Dien-Kohlenwasserstoffe. Diese werden im Sinne der von Diels und Alder fruchtbar ausgebauten Synthese<sup>9)</sup> an der Doppelbindung in 2,3-Stellung angegliedert. So erhält man aus 1-Oxy-4,9-anthrachinon mit Butadien und  $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien über die entsprechenden Zwischenstufen 9-Oxy-naphthacen-chinon.

Halogene werden gleichfalls in 2,3-Stellung addiert unter Bildung von Dihalogeniden, die leicht Halogenwasserstoff abgeben und in Substitutionsprodukte übergehen. Von Interesse ist ein aus XIII durch Verlust von Chlorwasserstoff entstehendes Dichlor-oxy-chinon (XIV). Das *meso*-ständige Halogen ist leicht hydrolysierbar: mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht 2-Chlor-chinizarin; gegen Anilin sind beide Chloratome austauschbar: durch kurzes Kochen damit entsteht ein Dianilino-chinon (XV):



Vor einigen Jahren hat Raudnitz<sup>10)</sup> eine Verbindung beschrieben, die er aus Chinizarin durch energischere Einwirkung von Thionylchlorid erhalten hat, und die er als 1-Oxy-2(3),10-dichlor-4,9-anthrachinon bezeichnet. Die angenommene Konstitution stützt sich im wesentlichen auf die rote Farbe der Substanz. Sie hätte — wenn sie schon nicht identisch war — das gleiche chemische Verhalten zeigen müssen, wie die hier beschriebene Verbindung XIV, was aber nicht der Fall ist. Der Versuch hat ergeben, daß man nach den Angaben von Raudnitz und nach der Reinigung über das Acetyl-derivat das gelb gefärbte 1-Oxy-2,4-dichlor-anthrachinon erhält, auf das alle von Raudnitz angegebenen Reaktionen der fraglichen Verbindung zutreffen. In bezug auf ihre Konstitution entfällt damit die Grundlage, und die Angaben sind zu berichtigen.

Die Reaktion des Chinizarins mit Thionylchlorid ist in ihrem Verlauf undurchsichtig und für die Frage nach der Struktur des Chinizarins vorerst nicht entscheidend. Vergleicht man nämlich das Verhalten des Chinizarins gegen Halogen mit dem der 4,9-Chinone, so zeigt sich, daß unter den gleichen

<sup>9)</sup> vergl. A. 460, 98 [1928]; B. 62, 2337 [1929].

<sup>10)</sup> B. 62, 2761 [1929].

Bedingungen, unter denen diese das Halogen addieren, jenes intakt bleibt. Unter gewöhnlichen Bedingungen ist also Chinizarin nicht *ortho*-chinoid, und es muß dahingestellt bleiben, ob das Thionylchlorid primär eine Umlagerung herbeiführt oder an einem der beiden *para*-ständigen und damit reaktiven Hydroxyle und zugleich an dem *peri*-ständigen Sauerstoff angreift.

### Beschreibung der Versuche<sup>11).</sup>

#### Reduktion der $\alpha$ -Acetoxy-anthrachinone.

##### 1-Acetoxy-4-oxy-9-anthron (IV).

1) Durch katalytische Reduktion: 30 g Diacetyl-chinizarin (Schmp. 200°) werden in einem eisernen Druckgefäß in 300 g Dekalin suspendiert und mit 2 g Nickel in Form eines auf einem Träger niedergeschlagenen, hochaktiven Katalysators versetzt. Alsdann füllt man den Autoklaven mit Wasserstoff bis zu einem Druck von 40 Atm. und heizt unter Röhren allmählich auf 85–90° an. In kurzer Zeit wird die für 2 Mole berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen; man unterbricht die Reduktion, läßt erkalten und saugt das Reaktionsprodukt ab. Aus Eisessig oder Chlor-benzol umkrystallisiert, erhält man fast farblose Nadeln, die unter Schwarzfärbung gegen 208° schmelzen.

0.1605 g Sbst.: 0.4195 g CO<sub>2</sub>, 0.0650 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.6, H 4.5. Gef. C 71.4, H 4.5.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, in verd. Natronlauge löst sie sich spielend mit gelber Farbe. Die Lösung ist in der Wärme autoxydabel. Konz. Schwefelsäure löst gelbrot; gibt man eine Spur Salpetersäure hinzu, so geht die Farbe in violett über.

2) Durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit: 30 g Diacetyl-chinizarin (Schmp. 200°) werden in 200 ccm Eisessig in der Hitze gelöst und durch Zugabe von 200 ccm Wasser unter Röhren zur Abscheidung gebracht. Diese Suspension wird auf 65° angeheizt und anteilweise mit 40 g fein gepulvertem Natriumhydrosulfit versetzt. Die erste Hälfte des Hydrosulfits kann ziemlich schnell eingetragen werden, so daß man vorübergehend eine klare, braungelbe Lösung des entsprechenden Anthrahydrochinons erhält. Bei weiterem Zusatz von Hydrosulfit scheidet sich dann allmählich ein schwach gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Erkalten abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 80 bis 90 % d. Th. Das so gewonnene Produkt ist in allen Eigenschaften identisch mit dem bei der katalytischen Reduktion erhaltenen Anthron.

##### 1,4-Dioxy-9-anthron (V).

Man versetzt die obige Acetylverbindung, indem man sie in der 10-fachen Menge kalter konz. Schwefelsäure löst und allmählich Wasser zufügt, wobei man die Temperatur auf 80–90° steigen läßt; oder man suspendiert 1 g in 10 ccm Eisessig, gibt ein Gemisch aus 4 ccm Wasser und 1 ccm konz. Schwefelsäure hinzu und erhitzt zum Sieden. Dabei tritt zunächst Lösung ein, und bald darauf erfolgt die Abscheidung von gelben Nadeln des Dioxy-

<sup>11)</sup> Bei einigen Versuchen haben mir die HHrn. Dr. Schaich und Dr. Schlichenmaier wertvolle Hilfe geleistet, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

anthrons. Aus Chlor-benzol umkristallisiert, erhält man braungelbe Blättchen, die bei  $227^0$  (Eintauchen in heißes Bad) unter Dunkelfärbung schmelzen. Die Verbindung ist, besonders in Lösung, gegen Luft-Sauerstoff empfindlich.

0.1775 g Sbst.: 0.4840 g  $\text{CO}_2$ , 0.0710 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Ber. C 74.3, H 4.5. Gef. C 74.4, H 4.5.

1,4,9-Triacetoxy-anthracen (X): Entsteht sowohl aus dem Dioxy-anthron als auch aus der Monoacetylverbindung durch kurzes Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin oder Natriumacetat. Aus Eisessig umkristallisiert, charakteristische, rhombenförmige Krystalle vom Schmp.  $211$ — $212^0$ . Die Verbindung ist mit dem früher<sup>12)</sup> beschriebenen Acetylierungsprodukt von Hydro-chinizarin identisch.

1-Acetoxy-4,9-dibenzoyloxy-anthracen: Aus dem Monoacetyl-derivat IV in Pyridin mit der für 2 Mole berechneten Menge Benzoylchlorid in der Wärme dargestellt. Schwach gelbe Nadeln vom Schmp.  $240$ — $241^0$ .

0.1610 g Sbst.: 0.4432 g  $\text{CO}_2$ , 0.0640 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_6$ . Ber. C 75.6, H 4.2. Gef. C 75.4, H 4.4.

1-Acetoxy-4-benzoyloxy-anthrachinon: Man gibt zu einer Suspension von Acetoxy-dibenzoyloxy-anthracen in Eisessig in der Hitze allmählich eine konz. wäßrige Lösung von Chromsäure, bis die Farbe derselben bestehen bleibt. Dabei geht das Ausgangsmaterial in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der, aus Methanol umgelöst, fast farblose Nadelchen liefert, die bei  $195$ — $196^0$  schmelzen. Mit konz. Schwefelsäure erhitzt, wird die Verbindung zu Chinizarin verseift.

0.1385 g Sbst.: 0.3640 g  $\text{CO}_2$ , 0.0440 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Ber. C 71.5, H 3.7. Gef. C 71.7, H 3.6.

1-Acetoxy-4-oxy-5,8-dichlor-9-anthron: Aus 5,8-Dichlor-chinizarin-diacetat durch Reduktion mit Hydrosulfit. Aus Eisessig fast farblose Krystalle. Schmp.  $222$ — $223^0$  (Sintern).

0.1830 g Sbst.: 0.3820 g  $\text{CO}_2$ , 0.0495 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2010 g Sbst.: 11.9 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Ber. C 57.0, H 3.0, Cl 21.0.

Gef. , , 56.9, , , 3.0, , , 21.0.

1,4,9-Triacetoxy-5,8-dichlor-anthracen: Schöne, hellgelbe Prismen. Schmp. gegen  $228^0$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 16.8. Gef. Cl 17.1.

#### 4-Acetoxy-5-oxy-9-anthron (II).

10 g Diacetyl-chrysazin werden in 150 ccm Eisessig in der Hitze gelöst, durch Eingießen in die gleiche Menge kalten Wassers in Suspension gebracht und bei  $60$ — $70^0$  mit 15 g Natriumhydrosulfit reduziert. Aus Eisessig oder Chlor-benzol erhält man farblose Nadeln, die bei  $247$ — $248^0$  schmelzen und in verd. Natronlauge mit gelber Farbe löslich sind. Die braungelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen blau.

0.1730 g Sbst.: 0.4550 g  $\text{CO}_2$ , 0.0710 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Ber. C 71.6, H 4.5. Gef. C 71.7, H 4.6.

4,5-Dioxy-9-anthron: Aus der Acetylverbindung durch Verseifen mit alkohol. Kali in der Hitze und Ausfällen mit Salzsäure. Farblose

<sup>12)</sup> A. 462, 90 [1928].

Nadeln vom Schmp. 292—293°. Mäßig löslich in Alkohol und Eisessig, so gut wie unlöslich in Benzol und Chlor-benzol.

0.1075 g Sbst.: 0.2940 g CO<sub>2</sub>, 0.0430 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.3, H 4.5. Gef. C 74.6, H 4.5.

4,5,9-Triacetoxy-anthracen: In der üblichen Weise mit Pyridin-Acetanhydrid dargestellt; farblose Nadeln, die bei 221—222° schmelzen.

0.1620 g Sbst.: 0.4040 g CO<sub>2</sub>, 0.0655 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 68.2, H 4.6. Gef. C 68.0, H 4.5.

### 3-Acetoxy-4-oxy-9-anthron (III, R = O.CO.CH<sub>3</sub>).

Reduziert man Diacetyl-alizarin in der oben beschriebenen Weise mit Hydrosulfit bei 50—60°, so erhält man ein Reduktionsprodukt, das aus wäßrigem Aceton in glänzenden, blättrigen Krystallen herauskommt, die bei 187—189° schmelzen. Die Verbindung enthält 1 Mol Krystallwasser, das bei 100° im Vakuum abgegeben wird.

0.0960 g Sbst. (luft-trocken): 0.2630 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 6.3. Gef. H<sub>2</sub>O 6.4.

0.1410 g Sbst. (wasser-frei): 0.3710 g CO<sub>2</sub>, 0.0545 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.6, H 4.5. Gef. C 71.8, H 4.3.

Beim Verseifen mit alkohol. Kali entsteht das bekannte Desoxy-alizarin, das 3,4-Dioxy-9-anthron; durch Acetylieren 3,4,9-Triacetoxy-anthracen, seidenglänzende, farblose Nadeln; Schmp. 193°.

3-Methoxy-4-oxy-9-anthron (III, R = OCH<sub>3</sub>): Aus Acetyl-alizarin-2-methyläther mit Hydrosulfit dargestellt. Nadeln aus Alkohol. Schmp. 203—205° (Miller und Perkin: 202°)<sup>13)</sup>.

0.1500 g Sbst.: 0.4130 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.0, H 5.0. Gef. C 75.1, H 5.5.

3-Methoxy-4,9-diacetoxy-anthracen: Gelbe, glänzende Blättchen aus Alkohol, Schmp. 189—191° (Miller und Perkin: 185—186°)<sup>13)</sup>.

0.1550 g Sbst.: 0.4000 g CO<sub>2</sub>, 0.0735 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 70.4, H 5.0. Gef. C 70.4, H 5.3.

### 4-Oxy-9-anthron (III, R = H).

Entsteht aus  $\alpha$ -Acetoxy-anthrachinon sowohl bei der katalytischen Reduktion in Dekalin als auch mit Hydrosulfit in Essigsäure. Ausbeute 90 % d. Th. Aus Chlor-benzol feine, fast farblose Nadeln, die unter Rotfärbung und Zersetzung bei 239—240° schmelzen.

0.1560 g Sbst.: 0.4575 g CO<sub>2</sub>, 0.0665 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.0, H 4.8. Gef. C 80.0, H 4.8.

Schwer löslich in Benzol und Chlor-benzol, zum Unterschied von dem isomeren 1-Oxy-9-anthron, bei dem das Hydroxyl infolge Komplexbildung mit dem benachbarten Carbonyl maskiert ist. Verd. Natronlauge löst mit gelber Farbe, die in der Wärme dunkler und mit Luft bläulichrot wird. Konz. Schwefelsäure löst gelbrot, mit einer Spur Salpetersäure rotviolett. Für das Vorliegen der Anthron-Form spricht das Verhalten gegen *p*-Nitroso-dimethylanilin, mit dem es nicht direkt, sondern erst auf Zusatz eines enolisierend wirkenden Mittels, wie Acetat oder Piperidin, unter Bildung eines

<sup>13)</sup> Journ. chem. Soc. London 1925, 2684.

dunkelgefärbten Anils reagiert. Mit Alkohol-Salzsäure keine Äther-Bildung; mit Isatin-*p*-anil keine Farbstoff-Kondensation, offenbar durch die zur Kondensationsstelle *para*-ständige Carbonylgruppe verhindert.

4-Methoxy-9-anthron: Dargestellt durch Methylieren des 4-Oxy-9-anthrone mit 1 Mol Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester in Dichlor-benzol bei Gegenwart von Natriumcarbonat. Aus Alkohol mehrfach umkristallisiert, schwach gelbe Nadeln, die bei 132—133° schmelzen.

0.1510 g Sbst.: 0.4450 g CO<sub>2</sub>, 0.0730 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.3, H 5.4. Gef. C 80.4, H 5.4.

4,9-Dimethoxy-anthracen: Mit 2 Molen Ester erhalten, derbe Krystalle; Schmp. 86—87°. In alkohol. Lösung stark blau fluorescierend.

0.1570 g Sbst.: 0.4640 g CO<sub>2</sub>, 0.0825 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.6, H 5.9. Gef. C 80.6, H 5.9.

### Äther des 1,4-Dioxy-9-anthrone.

#### 1-Oxy-4-methoxy-9-anthron (VI).

Bildet sich leicht, wenn man 1,4-Dioxy-anthron mit Methanol bei Gegenwart von Mineralsäure erhitzt. Zweckmäßig geht man von der Acetylverbindung IV aus: 5 g werden mit 50 ccm Methanol und 10 ccm konz. Salzsäure am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Ausgangsmaterial geht allmählich mit gelbbrauner Farbe in Lösung, und bald beginnt die Abscheidung des Reaktionsproduktes in Form gelber Nadeln. Man läßt einige Zeit kochen, saugt ab und kristallisiert aus Eisessig oder Benzol um. Feine Nadeln; Schmp. 156—157°.

0.1540 g Sbst.: 0.4225 g CO<sub>2</sub>, 0.0690 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.0, H 5.0. Gef. C 75.2, H 5.0.

4-Methoxy-1,9-diacetoxy-anthracen: Aus dem Methyläther mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin; schwach gelbe Krystalle; in alkohol. Lösung blau fluorescierend; Schmp. 178°.

0.1730 g Sbst.: 0.4450 g CO<sub>2</sub>, 0.0780 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 70.4, H 5.0. Gef. C 70.2, H 5.0.

1-Oxy-4-äthoxy-9-anthron: In analoger Weise durch Kochen mit Äthyl-alkohol und konz. Schwefelsäure dargestellt. Gelbe Nadeln; Schmp. 146—147°.

4-Äthoxy-1,9-diacetoxy-anthracen: Farblose Stäbchen aus Alkohol; Schmp. 160—161°.

0.1540 g Sbst.: 0.3990 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 71.0, H 5.4. Gef. C 70.8, H 5.4.

#### 2-[4-Methoxy-9-anthron]-2'-(5'-chlor-indol)-indigo.

5 g 1-Oxy-4-methoxy-9-anthron, 6 g 5-Chlor-isatin-2-[*p*-chlor-anil] und 25 ccm Pyridin werden einige Zeit auf dem Dampfbade erhitzt. Die Lösung färbt sich bald blaugrün und scheidet den Farbstoff in feinen, dunkelblauen Krystallchen aus. Man saugt ab und wäscht mit Pyridin und Alkohol. In den gebräuchlichen Mitteln ist der Farbstoff unlöslich; in heißem Nitro-benzol mit grünblauer Farbe, in konz. Schwefelsäure grün löslich. Mit Hydro-sulfit und Natronlauge liefert er eine orange gefärbte Kuppe.

0.2100 g Sbst.: 5.0 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>. — 0.2060 g Sbst.: 7.0 ccm N (21°, 752 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>NCl. Ber. Cl 8.8, N 3.5. Gef. Cl 8.5, N 3.8.

### Dehydrierung des 1,4-Dioxy-anthrone und seiner Derivate.

#### 1-Oxy-4,9-anthrachinon (VII).

Man versetzt die heiße Lösung des 1,4-Dioxy-anthrone in Eisessig mit überschüssigem Eisen(III)-chlorid und gibt tropfenweise konz. Salzsäure hinzu. Zweckmäßiger geht man vom Acetyl-derivat IV aus, löst 3 g in 120 ccm Eisessig, gibt das gleiche Volumen wäßriger Eisen(III)-chlorid-Lösung (1 : 4) hinzu und kocht einmal auf. Nach dem Abkühlen auf 80—90° bringt man das Oxy-chinon durch portionsweise Zugabe von 50 ccm konz. Salzsäure zur Abscheidung. Ebenso verhält sich der Methyläther VI gegen Eisenchlorid. Ausbeute etwa 80 % d. Th. Schöne, rote Nadeln oder Stäbchen; ohne scharfen Schmelzpunkt, gegen 200° unter vorheriger Schwarzfärbung Zersetzung.

0.1635 g Sbst.: 0.4500 g CO<sub>2</sub>, 0.0550 g H<sub>2</sub>O. — 0.4825 g Sbst. in 48.320 g Benzol: Δ = 0.136°.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.0, H 3.6, Molgew. 224.  
Gef., 75.1, „ 3.8, „ 204.

Das Oxy-chinon löst sich in kalter verd. Natronlauge mit violetter Farbe, die in der Wärme nach braun umschlägt. Konz. Schwefelsäure löst violett, Jodwasserstoff-Eisessig und Zinnchlorür reduzieren in der Kälte.

1-Oxy-5,8-dichlor-4,9-anthrachinon: Aus dem entsprechenden Anthron-Derivat mit Eisen(III)-chlorid. Dunkelrote Nadeln aus Eisessig; Schmp. 257°. Konz. Schwefelsäure löst blau.

0.1570 g Sbst.: 10.7 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>.  
C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 24.2. Gef. Cl 24.2.

#### 1-Acetoxy-4,9-anthrachinon (VIII).

a) 10 g 1-Acetoxy-4-oxy-9-anthrone (IV), zweckmäßig in der Form, wie sie bei der Reduktion des Diacetyl-chinizarins mit Hydrosulfit anfällt, werden in 300 ccm Alkohol in der Hitze gelöst, 300 ccm Eisenchlorid-Lösung (1 : 4) und darauf 150 ccm konz. Salzsäure portionsweise bei 60° zugegeben. Orangegelbe Prismen (8.5 g), die aus Chlor-benzol oder Eisessig umkristallisiert werden.

0.1610 g Sbst.: 0.4260 g CO<sub>2</sub>, 0.0520 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.2, H 3.8. Gef. C 72.2, H 3.6.

Die Verbindung zersetzt sich gegen 200°, ist in wäßrigem Alkali unlöslich und wird durch Mineralsäure in Eisessig zum Oxy-chinon verseift. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff wird das Ausgangsmaterial zurückgebildet. Hierzu löst man 1 g in 12 ccm Eisessig, kühlt ab und versetzt mit 3 ccm Jodwasserstoffsäure (50-proz.). Aus der braunen Lösung krystallisieren farblose Nadeln, die gegen 208° schmelzen und sich als 1-Acetoxy-4-oxy-9-anthrone erweisen.

b) 1 g 1-Oxy-4,9-anthrachinon, 4 ccm Pyridin und 3 ccm Essigsäure-anhydrid werden auf 70° erwärmt. Man erhält eine braungelbe Lösung, die in der Kälte die charakteristischen, abgeschrägten Prismen des Acetoxy-chinons ausscheidet.

#### Einwirkung von Halogen auf Acyl-anthrone.

10-Brom-9-anthrone: Man löst 9.5 g Anthranol-acetat in der 10-fachen Menge heißem Eisessig auf, kühlt schnell ab, ohne daß sich die

Substanz wieder abscheidet, und versetzt mit 2 ccm Brom. Sofort verschwindet die Farbe, und 9 g reines Brom-anthron scheiden sich aus. Die gleiche Reaktion zeigt Phenylacetyl-anthrano1, Schmp. 102–103°, durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen Anthron und Phenyl-essigsäurechlorid leicht darstellbar.

10-Chlor-9-anthron: Beim Einleiten von Chlor in die kalte Eisessig-Lösung des Acetyl-anthrano1s. Farblose Krystalle; Zers.-Pkt. 233°.

0.2680 g Sbst.: 11.7 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>OCl. Ber. Cl 15.5. Gef. Cl 15.4.

10-Brom-9-benzoyl-anthrano1: Aus Anthrano1-benzoat (Schmp. 176°) in viel Eisessig mit der berechneten Menge Brom. Farblose Krystalle. Schmp. 214–215°.

0.2040 g Sbst.: 5.4 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 21.2. Gef. Br 21.2.

1,4-Diacetoxy-10-brom-9-anthron (XI): 14 g 1,4,9-Triacetoxy-anthracen (VII) werden in 100 ccm Eisessig gelöst, unter lebhaftem Röhren schnell abgekühlt und mit 2 ccm Brom versetzt. Die feine Suspension des Ausgangsmaterials geht fast restlos in Lösung, evtl. wird filtriert und durch Reiben die Krystallisation beschleunigt. Abgesaugt und mit eiskaltem Methanol gewaschen, erhält man farblose, leicht lösliche Krystalle; aus Benzol Nadeln, die sich unter vorheriger Verfärbung gegen 183° zersetzen.

0.4010 g Sbst.: 0.1910 g AgBr.

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>Br. Ber. Br 20.6. Gef. Br 20.3.

1,4-Diacetoxy-10-oxy-9-anthron (XIII): Man löst 5 g 1,4-Diacetoxy-brom-anthron in 100 ccm siedendem Aceton und gibt allmählich 100 ccm Wasser hinzu. Nach kurzem Erhitzen auf dem Dampfbade wird in Eis gekühlt und mit viel Wasser zur Abscheidung gebracht. Farblose Nadeln; aus Benzol unbeständige, derbe Krystalle. Beim Eintauchen in ein auf 140° geheiztes Bad beobachtet man zunächst Schmelzen, dann Gelbfärbung und Wieder-erstarren der Schmelze unter Bildung von 1-Acetoxy-4,9-anthrachinon. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich, wenn man das Oxanthron in wenig Eisessig löst, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und zum Sieden erhitzt. Es scheiden sich alsbald die charakteristischen orangegelben Prismen des Chinons aus.

#### Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf 1-Oxy-4,9-anthrachinone.

1,4,10-Triacetoxy-9-anthron (XIII): 1 g 1-Acetoxy-4,9-anthrachinon wird mit 6 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen und in der Kälte mit 4 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Beim vorsichtigen Erwärmen tritt unter Verfärbung nach olivbraun Lösung ein, und beim Abkühlen und Reiben scheidet sich ein farbloser Krystallbrei aus. Zinkchlorid als Kondensationsmittel führt zu demselben Ergebnis, ebenso wenn das freie Oxy-chinon an Stelle des Acetyl-derivates eingesetzt wird. Aus Eisessig oder Alkohol Prismen vom Schmp. 179°.

0.1600 g Sbst.: 0.3830 g CO<sub>2</sub>, 0.0630 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 65.2, H 4.4. Gef. C 65.4, H 4.4.

2 g 1,4-Diacetoxy-brom-anthron (XI) werden mit einer Lösung von 2 g Kaliumacetat in 20 ccm Eisessig vorsichtig bis zum Sieden erhitzt. Das Ausgangsmaterial geht in Lösung, und Bromkalium scheidet sich ab.

Durch Zusatz von Wasser fallen farblose Krystalle aus, die mit den obigen identisch sind.

Konz. Schwefelsäure löst violett; beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Eisessig tritt Rückbildung des Oxy-chinons ein. Wird die Triacetoxy-verbindung mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Pyridin oder Kaliumacetat erhitzt, so bildet sich 1.4.9.10-Tetraacetoxy-anthracen vom Schmp. 240—242°, identisch mit dem früher<sup>12)</sup> beschriebenen Acetylierungsprodukt aus Hydro-chinizarin.

1-Acetoxy-10-chlor-4.9-anthrachinon: 10 g 1-Oxy-10-chlor-4.9-anthrachinon<sup>8)</sup> werden in feinstner Verteilung in einem Gemisch von je 40 ccm Essigsäure-anhydrid und Pyridin suspendiert und unter Röhren allmählich auf 60—70° erhitzt, bis die Farbe von rot nach braungelb umgeschlagen und eben Lösung eingetreten ist. Man kühlt schnell ab und krystallisiert den Niederschlag (7—8 g) aus Aceton um. Hellelbe Nadeln, ziemlich leicht löslich; Schmp. 196—197°. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blau-violett, beim Erwärmen rot infolge Bildung von Chinizarin.

0.1550 g Sbst.: 0.0730 g AgCl.

$C_{16}H_{9}O_4Cl$ . Ber. Cl 11.8. Gef. Cl 11.7.

1 g der obigen Acetylverbindung, durch Lösen von 25 ccm Essigsäure-anhydrid und schnelles Abkühlen in feine Verteilung gebracht, wird mit 2 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Es tritt vorübergehend Lösung ein, dann Farbaufhellung und Abscheidung schwach gelber, prismatischer Krystalle von Diacetyl-chinizarin, Schmp. 200—201°.

### Einwirkung von Dien-Kohlenwasserstoffen auf 1-Oxy-4.9-anthrachinone.

1-Acetoxy-4.9-anthrachinon und Butadien.

4 g 1-Acetoxy-4.9-anthrachinon, 150 ccm Alkohol und 10 g Butadien werden in einer Druckflasche 15 Stdn. auf 75—80° erwärmt. Dabei geht das Chinon mit hellbräunlicher Farbe in Lösung, und nach dem Filtrieren krystallisiert das Addukt in fast farblosen Nadeln aus, die aus Methanol umgelöst werden. Schmp. 181—182°.

0.1515 g Sbst.: 0.4185 g  $CO_2$ , 0.0705 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{16}O_4$ . Ber. C 75.0, H 5.1. Gef. C 75.3, H 5.2.

Das Addukt gibt mit alkohol. Alkali eine gelbe Lösung, die beim Einleiten von Luft blaurot wird; aus dieser fällt Salzsäure einen gelben Niederschlag, der aus Benzol in orangefarbigen Nadeln krystallisiert, die bei 303—304° schmelzen und identisch sind mit 9-Oxy-naphthacinchinon.

1.4-Dihydro-9.11.12-triacetoxy-naphthacen entsteht aus dem oben beschriebenen Addukt durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Kaliumacetat. Aus Eisessig derbe, gelbe Prismen vom Schmp. 225—227°.

0.1145 g Sbst.: 0.2970 g  $CO_2$ , 0.0520 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{20}O_6$ . Ber. C 71.3, H 5.0. Gef. C 71.0, H 5.0.

1-Oxy-4.9-anthrachinon und  $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien: 1 g 1-Oxy-4.9-anthrachinon wird mit 25 g  $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien mehrere Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei allmählich Lösung eintritt. Nach dem

Einengen erhält man das Addukt in Form von schwach rötlich-gelben Nadeln, die aus Methanol umkristallisiert werden. Schmp. 160—161°.

0.1175 g Sbst.: 0.3405 g CO<sub>2</sub>, 0.0560 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 79.0, H 5.3. Gef. C 79.0, H 5.3.

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure gelb, beim Erwärmen violett. Mit alkohol. Kali erhält man eine gelbe Lösung, die beim Einleiten von Luft in violett übergeht und mit Salzsäure einen roten Niederschlag liefert, der aus Essigester umkristallisiert wird. Man erhält rote Nadeln des 1,4-Dihydro-1,4-endo-äthylen-oxy-naphthacencinons.

0.1180 g Sbst.: 0.3430 g CO<sub>2</sub>, 0.0480 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 79.5, H 4.7. Gef. C 79.3, H 4.6.

Beim Erhitzen spaltet diese Verbindung Äthylen ab und geht in 9-Oxy-naphthacencinon über.

### Halogenierung der 1-Oxy-4,9-anthrachinone.

1-Oxy-2,3-dibrom-2,3-dihydro-4,9-anthrachinon: 4.5 g 1-Oxy-4,9-anthrachinon werden durch Lösen und Abkühlen in der 10-fachen Menge Eisessig suspendiert und mit 1 ccm Brom versetzt. Man erwärmt schwach, bis das Ausgangsmaterial gelöst ist, und erhält beim Abkühlen derbe, gelbe Prismen des Dibromids, die aus Benzol umkristallisiert werden. Zers.-Pkt. gegen 157°.

0.1480 g Sbst.: 7.7 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 41.6. Gef. Br 41.6.

Acetylverbindung: 2 g des Dibromids in 20 ccm Essigsäure-anhydrid werden mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und gelinde erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Prismen aus, die, aus Benzol umkristallisiert, unter Rottfärbung gegen 197° schmelzen.

0.2040 g Sbst.: 9.65 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 37.5. Gef. Br 37.8.

Die gleiche Verbindung entsteht durch Addition von 1 Mol Brom an 1-Acetoxy-4,9-anthrachinon.

1-Acetoxy-2(3)-brom-4,9-anthrachinon: Löst man die Acetylverbindung des Dibromids in Eisessig und gibt in der Hitze portionsweise eine wäßrige Lösung von Kaliumacetat hinzu, so färbt sich die Lösung gelb und scheidet goldgelbe Nadeln ab, die, aus Eisessig umkristallisiert, bei 230° schmelzen.

0.2030 g Sbst.: 5.9 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. Br 23.2. Gef. Br 23.3.

Der Beweis für die Stellung des Broms in dem hydroxyl-tragenden Seitenkern ergibt sich aus folgenden Reaktions-Stufen: Werden 2 g Acetoxy-brom-chinon in 70 ccm Eisessig heiß gelöst, in der Kälte wieder abgeschieden und mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure (50-proz.) versetzt, so krystallisieren aus der braunen Lösung farblose, zersetzbare Nadeln aus, die abgesaugt, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet werden. In Pyridin mit Essigsäure-anhydrid acetyliert, verwandeln sie sich in farblose, prismatische Krystalle eines Triacetoxy-brom-anthracens vom Schmp. 203—204°.

0.2020 g Sbst.: 4.7 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>Br. Ber. Br 18.6. Gef. Br 18.6.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert dieses Triacetat gelbe Nadeln, die bei  $218-220^\circ$  schmelzen und, mit konz. Schwefelsäure verseift, in 2-Brom-chinizarin vom Schmp.  $232-233^\circ$  übergehen. Identität durch Vergleich mit einem auf anderem Wege dargestellten Präparat.

1-Oxy-2(3)-brom-4,9-anthrachinon: Aus der entsprechenden Acetylverbindung durch Verseifung in Eisessig mit Mineralsäure; rote Krystalle.

0.1715 g Sbst.: 0.3490 g  $\text{CO}_2$ , 0.0380 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2020 g Sbst.: 6.7 ccm  $n/10\text{-AgNO}_3$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_3\text{Br}$ . Ber. C 55.5, H 2.3, Br 26.4.

Gef. „, 55.5, „, 2.5, „, 26.5.

1-Oxy-2,3,10-trichlor-2,3-dihydro-4,9-anthrachinon (XIII): 2 g 1-Oxy-10-chlor-4,9-anthrachinon werden in feinster Verteilung in der 10-fachen Menge Eisessig suspendiert und bei  $40-50^\circ$  mit Chlor behandelt. Beim längeren Stehen erfolgt, ohne daß Lösung eintritt, Umwandlung in orangefarbige Prismen, die aus Benzol umkristallisiert werden. Schmp.  $178-179^\circ$  (Rotfärbung und Zers.). Konz. Schwefelsäure löst gelb, nach einiger Zeit violett, in der Wärme rot: Abspaltung von  $\text{HCl}$  und Hydrolyse zu 2-Chlor-chinizarin.

0.2150 g Sbst.: 0.1850 g 2-Chlor-chinizarin, ber. 0.1792 g.

Acetyl derivat: Aus 1-Acetoxy-10-chlor-4,9-anthrachinon in Eisessig mit Chlor dargestellt. Farblose Nadeln, leicht löslich, Schmp.  $146-148^\circ$ .

0.1520 g Sbst.: 12.2 ccm  $n/10\text{-AgNO}_3$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_3$ . Ber. Cl 28.6. Gef. Cl 28.5.

1-Oxy-2(3),10-dichlor-4,9-anthrachinon (XIV): Aus dem Dichlorid durch Erhitzen in Eisessig unter Zugabe einer Lösung von Kaliumacetat, ebenso durch einfaches Kochen des Dichlorids in Chlor-benzol; gelb-rote Nadeln, Schmp. gegen  $190^\circ$ .

0.1640 g Sbst.: 11.0 ccm  $n/10\text{-AgNO}_3$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 24.2. Gef. Cl 23.8.

Konz. Schwefelsäure löst blauviolett. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade bildet sich quantitativ 2-Chlor-chinizarin.

0.2085 g Sbst.: 0.1945 g 2-Chlor-chinizarin, ber. 0.1953 g.

Mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin wird die Verbindung in der Hydroxylgruppe acetyliert: goldgelbe Nadeln; Schmp.  $230^\circ$ . Mit Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure dagegen entsteht schon bei mäßiger Temperatur 2-Chlor-chinizarin-diacetat.

1-Oxy-2(3),10-dianilino-4,9-anthrachinon (XV): 2 g des Dichlor-oxy-chinons werden mit 15 ccm frisch destilliertem Anilin 5 Min. zum Sieden erhitzt. Die rote Farbe geht in violett über. Man läßt etwas erkalten und gießt in 50 ccm Methanol. Die abgeschiedenen, dunklen Krystalle werden aus Chlor-benzol umgelöst. Schöne, glänzende, in der Durchsicht violettblaune Stäbchen.

0.1600 g Sbst.: 10.2 ccm N ( $21^\circ$ , 746 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ . Ber. N 6.9. Gef. N 7.1.

Die Substanz ist chlor-frei und zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Gegen  $220^\circ$  beginnt langsame Zersetzung. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist violett. Wird durch Zinnchlorür-Salzsäure in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur reduziert.

## Einwirkung von Thionylchlorid auf Chinizarin.

50 g Chinizarin werden mit 100 ccm frisch destilliertem Thionylchlorid in einem Nickel-Autoklaven 4 Stdn. auf 135—140° erhitzt. Nach Entfernen des Thionylchlorids krystallisiert man wiederholt aus Eisessig um und erhält rote, charakteristische Krystalle. Diese werden mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin acetyliert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 174—175°. Daraus durch Verseifung mit konz. Schwefelsäure in der Wärme gelbes 1-Oxy-2,4-dichlor-anthrachinon vom Schmp. 241—242°. Die Identität ergibt sich durch Vergleich mit einem aus 1-Oxy-anthrachinon und Sulfurylchlorid dargestellten Präparat, ebenso durch Vergleich der entsprechenden Acetyldeivate.

Frankfurt a./M.- Höchst, I.-G.-Werk.

**413. Otto Schmidt: Die inneren Energie-Verhältnisse bei carbocyclischen Substanzen, II. Mitteil.: Die Beständigkeit und Reaktivität cyclischer Poly-olefine,  $[\text{CH}:\text{CH}]_n$ .**

(Eingegangen am 14. November 1934.)

In der letzten Veröffentlichung<sup>1)</sup> waren die inneren Energie-Verhältnisse und die Substitutions-Regelmäßigkeiten bei aromatischen, carbocyclischen Substanzen auf Grund der Heitler-Londonschen Theorie und des aus der Doppelbindungs-Regel folgenden Entfernungs-Gesetzes abgeleitet worden.

In der Arbeit wurde kurz darauf hingewiesen, daß die beiden Cyclo-olefine der Formel  $[\text{CH}:\text{CH}]_n$  Benzol ( $n = 3$ ) und Cyclo-oktataetraen ( $n = 4$ ) sich dadurch unterscheiden, daß die nach innen gerichteten Resultanten der Kopplungskräfte der B-Elektronen beim Cyclo-oktataetraen kleiner sind als beim Benzol, wodurch der olefinische Charakter des ersten stärker hervortritt.

Es sei gestattet, auf diesen Gesichtspunkt noch etwas näher einzugehen. Bei cyclischen Poly-olefinen der Formel  $[\text{CH}:\text{CH}]_n$  kann  $n$  variieren zwischen 2 und  $\infty$ . Innerhalb dieser Grenzen liegt Benzol mit  $n = 3$ , und es ist also nachzuweisen, daß für  $n = 3$  eine ausgezeichnete Lage vorliegt, die den aromatischen Charakter bedingt. Dies läßt sich auf ganz einfache Weise zeigen.

Wir untersuchen zuerst die untere Grenze mit  $n = 2$ . Das zugehörige Cyclo-olefin ist das Cyclo-butadien, das nicht bekannt ist; beim Versuch der Darstellung aus Brom-cyclobuten mit KOH entstehen bekanntlich 2 Mol. Acetylen. Beim Cyclo-butadien ergibt die vektorielle Addition der Kopplungskräfte in der in der letzten Veröffentlichung<sup>2)</sup> beschriebenen Weise, daß die nach innen gerichteten Resultanten  $R$  größer sind als der Radius  $r$  des zugehörigen Quadrates. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß

<sup>1)</sup> O. Schmidt, B. 67, 1870 [1934].

<sup>2)</sup> I. c., S. 1879. — Hier ist in Zeile 10 von oben im Zähler des Bruches das Gleichheits-Zeichen durch ein Minus-Zeichen zu ersetzen, und die beiden untersten Zahlen der letzten Spalte der Tabelle 3 sind zu verbessern: die Zahlen der Spalte sollen lauten: —20.8, —16.8, +6.5, —29, —53.