

Über den Mechanismus der Umlagerung von *o*-Nitrotoluol in Anthranilsäure und die Übertragung der Reaktion in die Anthra- chinonreihe

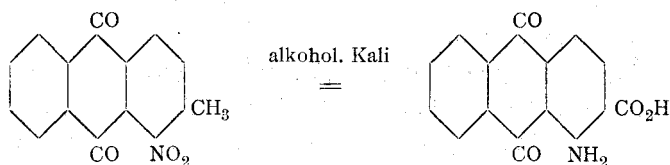
von

Roland Scholl.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

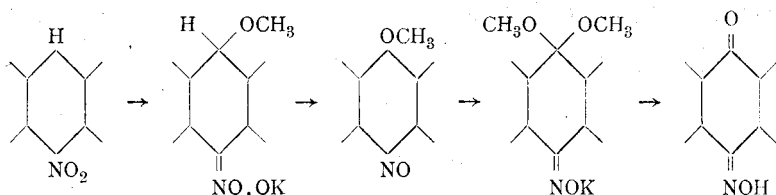
Die im Folgenden mitgeteilte Umlagerung von 2-Methyl-1-nitro-anthrachinon in 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure unter der Einwirkung alkoholischer Kalilauge



ist ein Beispiel für die bekannte vielfach beobachtete Erscheinung intramolekularer wechselseitiger Oxydationen und Reduktionen bei Nitroverbindungen der aromatischen und aliphatischen Reihe.

Eine Gruppe solcher Erscheinungen, und zwar jene Vorgänge, die sich bei der Einwirkung wässriger und alkoholischer Alkalien auf nicht alkylierte aromatische Nitroverbindungen mit erhöhter Reaktionsfähigkeit an *ortho*- oder *para*-ständigen Kohlenstoffatomen und damit vergleichbaren Nitroolefinen abspielen, ist durch die schönen Experimental-

untersuchungen Meisenheimer's¹ und seiner Mitarbeiter aufgeklärt worden. An den Beispielen des *meso*-Nitroanthracens und α -Nitronaphthalins konnte der Beweis geführt werden, daß die Einwirkung methylalkoholischen Kalis in einer wiederholten, durch die Abspaltung von Kaliumhydrat unterbrochenen Anlagerung von Kaliummethylat besteht, entsprechend dem Schema (für die *para*-Reihe):



und zu Oximen von *o*- oder *p*-Chinondimethylacetalen führt, die durch verdünnte Schwefelsäure hydrolytisch leicht gespalten werden unter Bildung von Chinonoximen.²

Eine andere Art hierher gehörender Erscheinungen, deren Verlauf aber mit dem oben angeführten im einzelnen nicht übereinstimmen kann, sind die Umlagerungen bei Nitrotoluolen, denen auch der eingangs erwähnte und im experimentellen Teile beschriebene Fall zugehört.

Die Reaktion nimmt hier in der *ortho*-Reihe in der Hauptsache einen von dem in der *para*-Reihe beobachteten verschiedenen Verlauf.

Die erste Beobachtung in der *ortho*-Reihe rührt wohl von Wachendorf³ her und betrifft den hinsichtlich der Konstitution des Endproduktes später von Greiff⁴ und namentlich von Friedländer und Laske⁵ untersuchten und aufgeklärten,

¹ A. 323, 205 (1902); B. 36, 434, 4164 (1903); 38, 466 (1905); 39, 2543 (1906); A. 355, 249 (1907).

² In dasselbe Erscheinungsgebiet gehören, wie schon Meisenheimer A. 323, 217 (1902) vermutet, wahrscheinlich die Beobachtungen von Wohl über die Entstehung von Nitrophenol bei der Einwirkung festen Ätzkalis auf Nitrobenzol, wobei nach Wohl's Annahme (B. 34, 2444 [1901]) als Zwischenprodukt Nitrosophenol auftritt.

³ A. 185, 281 (1877).

⁴ B. 13, 288 (1880).

⁵ M. 28, 987 (1907).

unter der Einwirkung von Brom bei 170° sich vollziehenden Übergang des *o*-Nitrotoluols in 3.5-Dibrom-anthranilsäure. Da nach den letztgenannten Autoren die Bildung der Amido- und Carboxylgruppe der Bromierung vorausgegangen sein muß, da ferner die Beweglichkeit der Methylwasserstoffe im Nitrotoluol eine längst bekannte Tatsache ist¹ und man weiß, daß aromatische Nitroverbindungen durch Bromwasserstoff bei erhöhter Temperatur zu Aminoverbindungen reduziert werden,² bedarf man zur Zergliederung der genannten Reaktion keiner hypothetischen Annahmen. Es handelt sich im wesentlichen zweifellos um folgende 4 Einzelvorgänge: 1. Bromierung des Methyls, 2. Reduktion der Nitrogruppe durch den nach 1. gebildeten Bromwasserstoff, 3. Umsetzung des gebromten Methyls mit dem nach 2. gebildeten Wasser zu Carboxyl und 4. Bromierung der so gebildeten Anthranilsäure.

Nicht so klar zutage liegen die Reaktionsverhältnisse bei jenen Umlagerungen des *o*-Nitrotoluols und seiner Derivate, die durch Alkalien, beziehungsweise Wasser vermittelt werden. Preuss und Binz haben gleichzeitig mit Seidel gefunden, daß *o*-Nitrotoluol mit reinem alkoholischem und wässerigem Ätzkali zum Teil in Anthranilsäure übergeht.³ Nach W. Löb⁴ vollzieht sich derselbe Übergang mit Wasser bei Temperaturen

¹ Vergl. z. B. Reissert, B. 30, 1030 (1897); 31, 387 (1898); D. R. P. 107095 (C. 1900, I, 886); Thiele, Escales, B. 34, 2842 (1901); Borsche, A. 386, 351 (1912).

² Vergl. die Überführung von Nitrobenzol in Dibromanilin, Baumhauer, A. Spl. 7, 204 (1870) und von Nitroanthrachinonen in Bromaminoanthrachinone durch Bromwasserstoffsäure, D. R. P. 128845 (O. Bally); C. 1902, I, 506.

³ Z. ang. Ch. 1900, 385. Daneben entstehen nach dem D. R. P. 114839 (B. A. S. F.); C. 1900, II, 1092, u. a. Azo- und Azoxybenzoesäure. Verwandte Vorgänge spielen sich z. B. ab am *o*-Nitrobenzylalkohol bei der Einwirkung wässriger oder alkoholischer Alkalien (Jaffé, Hoppe-Seyler's Z. f. physiolog. Ch. 2, 57 [1878]; Carré, C. r. 140, 663 [1905]; Bamberger, Elger, B. 44, 1971, Fußnote 2 [1911]), am *o*-Nitrobenzaldehyd bei Einwirkung von Cyankalium (Homolka, B. 17, 1903 [1884]) oder in alkoholischer Lösung unter der Einwirkung des Lichtes (Ciamician, Silber, B. 34, 2040 [1901]; 35, 1080, 3596 [1902]) und in zahlreichen anderen Fällen.

⁴ Z. f. Elektrochem. 8, 775 (1902).

zwischen 500 und 1000° und aus dem D. R. P. 138188¹ ist zu entnehmen, daß die Umwandlung mit Natronlauge viel glatter als aus *o*-Nitrotoluol an dessen *p*-Sulfosäure verläuft unter Bildung der sulfurierten Anthranilsäure.

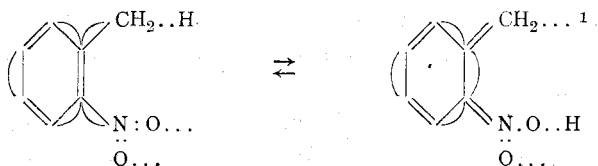
Es liegt nun in den Beobachtungen verschiedener Autoren ein Tatsachenmaterial vor, das die Frage nach dem inneren Verlaufe des Überganges von *o*-Nitrotoluol in Anthranilsäure in Bezug auf alle Einzelphasen zu beantworten erlaubt, ohne daß es nötig wäre, sich auf den Boden der Hypothese zu begeben. Dieses Material ist bisher nicht im Zusammenhang betrachtet worden. Man braucht aber die vereinzeltten Beobachtungen nur in erfahrungsgemäßer Reihenfolge miteinander zu verbinden, um ein ziemlich lückenloses Bild zu erhalten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Umwandlung des *o*-Nitrotoluols in Anthranilsäure nach Löb schon durch Wasser allein erfolgt, der Natronlauge, beziehungsweise dem Alkohol also nur eine beschleunigende, beziehungsweise lösende Wirkung zuzuschreiben ist.

Reissert² hat gefunden, daß *o*-Nitrotoluol mit Natronlauge und Quecksilberoxyd erhitzt, verschiedene Quecksilberverbindungen liefert, die das Quecksilber erwiesenermaßen am Kohlenstoff des Methyls enthalten. Die eine dieser Verbindungen, das *o*-Nitrobenzylmercurichlorid $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgCl}$, löst sich gelb in Natronlauge und dürfte nach Reissert in dieser Lösung als chinoides Natriumsalz der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \ll \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{HgOH} \\ \text{NO} \cdot \text{ONa} \end{matrix}$ enthalten sein. *o*-Nitrotoluol wird also durch

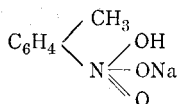
heiße Natronlauge wahrscheinlich zu *aci*-Nitrotoluol, genauer *o*-Methylen-chinitronsäure isomerisiert, ein Vorgang, der in Thiele's Theorie der Partialvalenzen eine gute Erklärung fände, wonach einerseits am Nitrosauerstoff Affinität verfügbar, andererseits Methylwasserstoff infolge der erhöhten Inanspruchnahme des Methylkohlenstoffes seitens des Kernes locker gebunden sein muß:

¹ C. 1903, I, 371.

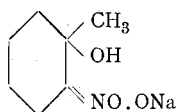
² B. 40, 4209 (1907); D. R. P. 182217 (C. 1907, I, 1294), 182218 (C. 1907, I, 1295), 194364 (Kalle u. Co., C. 1908, I 1346).



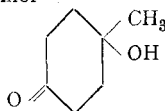
¹ Wie bei den Nitroparaffinen kann man auch hier annehmen, daß die Isomerisation über ein Additionsprodukt



verlaufe. Die Annahme, daß als Zwischenglied ein Additionsprodukt

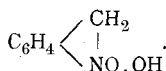


auftrate, ähnlich denen, die Meisenheimer (a. a. O.) bei der Einwirkung von Kaliummethylat auf aromatische Nitroverbindungen mit erhöhter Reaktionsfähigkeit an *o*- oder *p*-ständigen Kohlenstoffatomen nachgewiesen hat, würde voraussetzen, daß z. B. Toluchinol

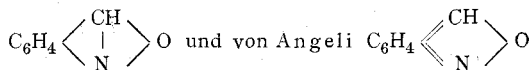


unter Wasserverlust in Methylenchinon verwandelt werden könnte, was bekanntlich nicht der Fall ist. Vergl. E. Bamberger, B. 33, 3607 (1900); Bamberger, Brady, B. 33, 3636, 3648 (1900).

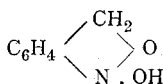
Gleichwertig mit der chinoiden Formulierung des *aci*-Nitrotoluols wäre die zyklische Formulierung



Beide stünden im selben Verhältnisse wie etwa die Anthranilformeln von Friedländer-Bamberger



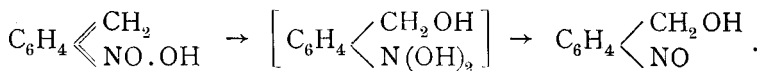
(Bamberger, B. 42, 1664 [1909]). Außerdem käme auch noch die Formulierung



in Betracht (vergl. dazu Steinkopf, Jürgens, J. pr. (2), 84, 693 ff. [1911]; Hantzsch, B. 45, 89 [1912]).

was ja durch die bekannte, vorhin schon berührte Reaktionsfähigkeit dieses Wasserstoffes in *o*- und *p*-Nitrotoluolen bestätigt wird.

Die strukturellen Beziehungen des *aci*-Nitrotoluols als *o*-Methylen-chinitronsäure zu den Methylenchinonen lassen nun bei der bekannten Hydratationsfähigkeit dieser Körperklasse erwarten, daß es durch Wasseraufnahme (und Wiederabspaltung) leicht in *o*-Nitrosobenzylalkohol übergehe.



Vom *o*-Nitrosobenzylalkohol aber wissen wir aus E. Bamberger's glänzenden Anthranilarbeiten, daß er schon durch heißes Wasser leicht in Anthranil verwandelt wird.¹

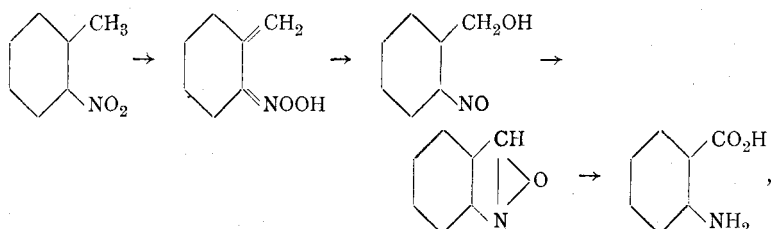
Was schließlich die Umwandlung des Anthranils durch heiße Natronlauge in Anthranilsäure anlangt, so ist das ein längst bekannter Vorgang.²

Man kann also, ohne den Boden des bisherigen Erfahrungsgebietes zu verlassen, den Übergang von

¹ B. 36, 839 und 2055 (Fußnote) (1903).

² Friedländer, Henriques, B. 15, 2108 (1882). Nach dem D. R. P. 194811 von Kalle & Co. (C. 1908, I, 1345; Friedländer, 9, 165) sollen bei der Einwirkung von Natronlauge auf *o*-Nitrotoluol bei 170° neben Anthranilsäure u. a. ein mit Wasserdampf flüchtiges und über die Quecksilberchloridverbindung rein darstellbares, vermutungsweise als *o*-Nitrosobenzylalkohol angesprochenes Produkt und Anthranil entstehen. Diese Angabe ist bezüglich des *o*-Nitrosobenzylalkohols sicher, bezüglich des Anthranils höchstwahrscheinlich falsch. Denn *o*-Nitrosobenzylalkohol wird nach E. Bamberger, wie oben angegeben, durch heißes Wasser leicht in Anthranil verwandelt und geht, wie wir festgestellt haben, mit Quecksilberchlorid weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung eine Verbindung ein; Anthranil andererseits wird, wie der eben angeführten Angabe von Friedländer und Henriques zu entnehmen ist, durch Natronlauge schon bei 100° in Anthranilsäure verwandelt. Dementsprechend haben wir bei der Nacharbeitung des Kalle'schen Patentes weder *o*-Nitrosobenzylalkohol noch Anthranil erhalten oder nachweisen können. Ähnliches gilt für die Angaben des Kalle'schen D. R. P. 199317 (C. 1908, II, 210; Friedländer, 9, 166), wonach die beim Kochen von *o*-Nitrotoluol mit Natronlauge und Quecksilberoxyd zunächst entstehende Monoquecksilberverbindung mit konzentrierter Salzsäure ein Produkt liefern soll, das »vermutlich die Zusammensetzung des *o*-Nitrosobenzylalkohols besitzt«.

o-Nitrotoluol in Anthranilsäure in Bezug auf seine Einzelphasen durch folgende Formelreihe zur Darstellung bringen:¹



und gleiches für den in dieser Arbeit beschriebenen Übergang des 2-Methyl-1-nitro-anthrachinons in 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure annehmen.

Es liegt natürlich nahe, anzunehmen, daß die bekannten intramolekularen Reaktionen in der Reihe des *p*-Nitrotoluols, wenigstens in Bezug auf einzelne Phasen, einen dem durch die vorangehende Formelreihe gekennzeichneten ähnlichen Verlauf nehmen. Am *p*-Nitrotoluol und dessen *o*-Sulfosäure spielen sich unter der Einwirkung von alkoholischem und wässrigem Alkali wechselseitige Oxydationen und Reduktionen ab, die von W. H. Perkin,² Klinger,³ Bender und Schultz,⁴ J. Schmidt⁵ ohne endgültiges Ergebnis untersucht worden sind⁶ und deren bekanntestes Produkt in der Sulfonsäurereihe der als »Sonnengelb« in den Handel gelangte Farbstoff⁷ ist. Erst O. Fischer und Hepp,⁸ später F. Bender⁹

¹ Wie mir Herr E. Bamberger, den ich von meinen Anschauungen in Kenntnis setzte, brieflich mitteilt, hat er im Jahre 1907 durch 10½ monatliche Belichtung von *o*-Nitrotoluol Spuren von Anthranilsäure — freilich nur an der Kuppelungsfähigkeit erkennbar — erhalten und damals schon *o*-Nitrosobenzylalkohol und Anthranil als Zwischenglieder ins Auge gefaßt. Vgl. auch Ciamician, Silber, B. 45, 43 (1912).

² B. 13, 1875 (1880).

³ B. 16, 942, 945 (1883).

⁴ B. 19, 3237 (1886).

⁵ B. 32, 2920 (1899).

⁶ Vergl. auch Geigy & Co., D. R. P. 86874; Friedländer, 4, 136.

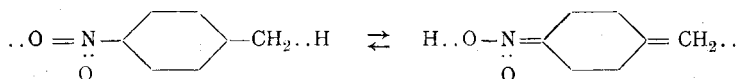
⁷ Schultz, Farbstofftabellen, 5. Aufl. (1911), p. 8; Nietzki, Chemie d. organ. Farbstoffe, 5. Aufl. (1906), p. 93.

⁸ B. 26, 2231 (1893); 28, 2281 (1895). Vergl. Reissert, B. 30, 1053 (1897).

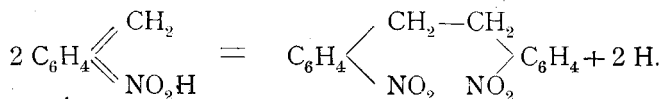
⁹ B. 28, 422 (1895); vergl. Green, Wahl, B. 30, 3099 (1897).

und Green¹ ist es gelungen, einige Produkte dieser Reaktionen in reiner Form herauszuarbeiten oder nachzuweisen, bei Verwendung von *p*-Nitrotoluol das *p*-Dinitrobibenzyl, *p*-Dinitrostilben und *p*-Dinitrosostilben (?), bei Verwendung von *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure die Dinitrobibenzylsulfosäure, Dinitrosostilbensulfosäure (?) und andere Verbindungen komplizierterer Art.

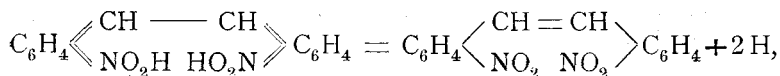
Da nach Reissert² aus *p*-Nitrotoluol, Natronlauge und Quecksilberoxyd ähnliche, allerdings nicht näher untersuchte, Quecksilberverbindungen entstehen wie aus *o*-Nitrotoluol und in beiden Reihen dieselbe Reaktionsfähigkeit des Methylenwasserstoffes besteht,³ ist anzunehmen, daß auch *p*-Nitrotoluol zunächst zur *aci*-Nitroverbindung, *p*-Methylen-chinitronsäure isomerisiert werde.



Hier wird aber, soweit es sich um die ihrer Natur nach aufgeklärten Produkte handelt, ein von dem beim *o*-Nitrotoluol festgelegten, abweichendes Reaktionsgeleise eingeschlagen. Es bildet sich durch Verknüpfung der Methylenkohlenstoffe und gleichzeitiger Abspaltung des Wasserstoffes der Nitronsäuregruppe (Entladung der Natriumionen) *p*-Dinitrobibenzyl



Dieses durchläuft dieselben Umwandlungen wie das *p*-Nitrotoluol in 1. und 2. Phase, geht also über *aci-p*-Dinitrobibenzyl in *p*-Dinitrostilben über



¹ Green, Davies, Horsfall, Soc. 91, 2076 (1907); Green, Soc. 85, 1424 (1904), Green, Marsden, Scholefield, Soc. 85, 1432 (1904); Green, Crosland, Soc. 89, 1602 (1906); Green, Baddiley, Soc. 93, 1721 (1908); Green, Bearder, Soc. 99, 1960 (1911).

² B. 40, 4215 (1907).

³ Vergl. Reissert, B. 30, 1030 (1897); 31, 387 (1898).

und letzteres wird schließlich durch den Wasserstoff zum Teil in Reduktionsprodukte verwandelt.

Experimenteller Teil.

Nach Versuchen von Rob. Kuoch und Hans Lieb.

1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure durch Umlagerung von 2-Methyl-1-nitro-anthrachinon.¹

20 g 2-Methyl-1-nitro-anthrachinon (aus Eisessig krystallisiert) wurden mit 400 g 30prozentigem methylalkoholischem Ätzkali im Flüssigkeitsbade 7 bis 8 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man fügt dann 800 *cm*³ heißes Wasser zu, schickt durch die rote Flüssigkeit 1 Stunde lang einen kräftigen Luftstrom, um Reduktionsprodukte vom Anthrahydrochinontypus wieder zu oxydieren, filtriert und wäscht den dunklen Filtrerrückstand (A) solange mit heißem Wasser nach, bis das Filtrat fast farblos geht. Aus den vereinigten Filtraten wird die Aminosäure durch Salzsäure gefällt, von der Flüssigkeit durch Filtrieren getrennt und nochmals aus Sodalösung umgefällt. Da sie in dieser Form äußerst schwer auszuwaschen ist, bringt man sie nach dem ersten Abflauen der Flüssigkeit auf Thon, trocknet sie dann bei 100°, pulvert und kocht mit Wasser aus. Das Filtrieren geht nun sehr leicht von statten.

Die Ausbeute an Aminosäure beträgt etwa 5 g. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, der Filtrerrückstand A (7 g), ist ein schwarzer alkaliunlöslicher Körper, der aus einem in Chloroform schwer löslichen und einem darin unlöslichen Teile besteht. Reine Verbindungen ließen sich daraus nicht gewinnen, die Rohanalysen nähern sich in beiden Fällen den Werten für C₃₀H₁₅O₆N. Beide Produkte färben aus alkalischer Hydro-sulfitküpe ungebeizte Baumwolle, der erste violettbraun, der

¹ Die Verfahren zur Darstellung von 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure aus 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure und Ammoniak (B. A. S. F., D. R. P. 247411 [1911]), aus 3-Aminobenzophenon-4.2'-dicarbonsäure durch innere Kondensation (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R. P. 248838 und aus 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure (Terres, B. 46, 1639 [1913]) waren zur Zeit unserer Versuche noch nicht aufgefunden.

zweite graubraun. Möglicherweise liegen Gemische von amidierten Derivaten des Anthraflavons (2.2'-Dianthrachinonyläthylens)¹ vor.²

Die Aminosäure krystallisiert man am besten aus etwa 30 Teilen siedendem Nitrobenzol und erhält sie so in braun-roten, schimmernden Nadeln vom Schmelzpunkt 286°. Für die Analyse wurde sie bei 160 bis 170° getrocknet.

0.1124 g Substanz gaben 0.2783 g CO₂ und 0.0359 g H₂O.

0.1104 g Substanz gaben 5.2 cm³ N bei 20° und 738 mm.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für C ₁₅ H ₉ O ₄ N | Gefunden |
|---------|--|----------|
| C | 67.40 | 67.53 |
| H | 3.40 | 3.74 |
| N | 5.25 | 5.33 |

1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure löst sich nicht in Ligroin, sehr schwer in den anderen gebräuchlichen, tiefer siedenden Mitteln, langsam in etwa 16 Teilen siedendem Xylol, leicht in Anilin und siedendem Nitrobenzol. Verdünnte Natronlauge und Sodalösung, sowie Ammoniak und besonders leicht wässriges Pyridin lösen sie in der Hitze mit dunkelroter,

¹ Hepp, Uhlenhuth, Römer, B. 46, 709 (1913); Ullmann, Klingenberg, B. 46, 712 (1913).

² Küpenfarbstoffe entstehen auch beim bloßen Erhitzen von 2-Methyl-1-nitroanthrachinon. Dieses schmilzt zunächst bei 269 bis 270°. Bei 330 bis 332° beginnt die Schmelze zu schäumen und entwickelt ein die Verbrennung nicht unterhaltendes Gas. Plötzlich erfolgt bei derselben Temperatur mächtiges Aufschäumen unter Ausstoßung dicker roter Rauchwolken. Die Reaktion ist nach etwa 2 Minuten beendet. Die Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer aufgeblähten schwarzen kohligen Masse.

Glatter verläuft der Prozeß, wenn dem Methylnitroanthrachinon 3 Teile Quarzsand beigemengt werden und ähnlich ist der Zersetzungsverlauf in siedendem Anthrachinon (Schmelzpunkt 382°). Im ersten Falle (Quarzsand) entstehen aus 20 g Methylnitroanthrachinon 13 g des Zersetzungsproduktes. Es gibt eine schwarzbraune Küpe, die ungebeizte Baumwolle braun anfärbt und hat mit dem Farbstoff aus Methylnitroanthrachinon und alkoholischem Kali seiner Zusammensetzung nach (gefunden für den durch Umküpen isolierten, dann mit Eisessig und Nitrobenzol ausgekochten Teil C 77.82, H 2.91, N 1.45%) anscheinend nichts zu tun.

konzentrierte Schwefelsäure mit schwarzbrauner Farbe. Die Hydrosulfitküpe ist rotbraun.

Calciumsalz. Wird aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch die gerade hinreichende Menge Chlorcalcium gefällt, löst sich nach dem Filtrieren und Auswaschen in viel Wasser bei längerem Kochen auf und scheidet sich beim Erkalten in dunkelroten kleinen Krystallen aus. Für die Analyse wurde bei 150° getrocknet.

0.1367 g Substanz: 0.0130 g CaO.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{30}H_{16}O_8N_2Ca$ | Gefunden |
|----------|---|----------|
| Ca | 7.03 | 6.80 |

Silbersalz. Um ein Mitniederfallen von Ammonsalz bei der Fällung des Silbersalzes zu vermeiden, muß man die ammoniakalische Lösung der Säure, nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks, tropfenweise unter Schütteln in überschüssiges warmes Silbernitrat hineinfließen lassen.

0.1372 g Substanz: 0.0395 g Ag.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{15}H_8O_4NAg$ | Gefunden |
|----------|------------------------------------|----------|
| Ag | 28.86 | 28.79 |

Acetylverbindung. Durch zwölfstündiges Kochen einer Lösung von 1 Teil Aminocarbonsäure in 2 Teilen Essigsäureanhydrid. Bleibt, weil sehr schwer löslich, fast ganz im Niederschlag, wird nach dem Filtrieren mit Eisessig ausgewaschen und getrocknet. Sie krystallisiert aus Eisessig in bronzeglänzenden braunen kleinen Blättern vom Schmelzpunkt 214 bis 215°.

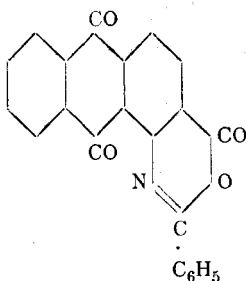
0.0877 g Substanz: 3.6 cm³ Stickstoff. (22°, 726 mm).

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{17}H_{11}O_5N$ | Gefunden |
|---------|-------------------------------------|----------|
| N | 4.53 | 4.54 |

Einwirkung von Benzoylchlorid.

Wird 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure mit 10 Teilen Nitrobenzol und 2 Teilen Benzoylchlorid 2 Stunden zum Sieden erhitzt, dann scheidet sich beim Erkalten ein in Lauge und Ammoniak unlöslicher Körper in gelben Nadeln aus. Er liefert mit alkalischem Natriumhydrosulfit eine rote Küpe, die keine Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt. Nach der Analyse gehört die Verbindung in die Reihe der lactonähnlichen Anhydride acylierter Aminosäuren,¹ stellt das lactonartige Anhydrid der 1-Benzoylamino-anthrachinon-2-carbonsäure der Formel



dar und ist nach Mohr's Vorgang² zu bezeichnen als

3.4-Phthaloyl-benzoyl-anthranilsäurelacton.

Durch mehrstündiges Kochen mit Benzylchlorid wird 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure anscheinend nicht verändert.

1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-carbonsäure.

1 g 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure wurde in der zur Lösung hinreichenden Menge Eisessig mit 10 g Brom, also einem großen Überschusse, eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das Reaktionsprodukt krystallinisch aus. Es wurde mit

¹ Vergl. Angeli, Angelico, *Gaz. chim.*, 30, II, 270 (1900); E. Bamberger, *B.* 42, 1649 (1909); Mohr, *J. pr.* (2), 80, 521 (1909).

² *J. pr.* (2), 80, 532 (1909).

Bisulfitlösung gewaschen und aus Xylol oder Eisessig umkrystallisiert, wodurch man es in kleinen hellroten Krystallen und vom Schmelzpunkte 296 bis 298° erhält. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ganz ähnlich wie bei der nicht gebromten Verbindung; die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrotbraun. Für die Analyse wurde die Säure bei 120° getrocknet.

0.1138 g Substanz: 0.0623 g Ag Br.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{15}H_8O_4NBr$ | Gefunden |
|---------|------------------------------------|----------|
| Br..... | 23.11 | 23.30 |

1-Oxy-anthrachinon-2-carbonsäure.

10 g 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure wurden in 150 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure gelöst und, nachdem man mit Wasser bis zur beginnenden Ausscheidung verdünnt und letztere wieder in Lösung gebracht hat, mit festem Natriumnitrit bei Zimmertemperatur diazotiert. Man trägt die Lösung in Eiswasser ein, filtriert, wäscht den Filtrückstand mit Wasser von 50° nach und erhitzt das Filtrat solange zum Sieden, als sich noch weitere Oxycarbonsäure ausscheidet. Man filtriert die konzentrierte Flüssigkeit nach dem Erkalten und krystallisiert die Oxycarbonsäure, deren Löslichkeit in den meisten Mitteln recht erheblich ist, aus verdünnter Essigsäure. Sie bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 224 bis 225°. Die Lösungsfarbe in Alkalien und Ammoniak ist dunkelrot, in konzentrierter Schwefelsäure gelbrot.

0.1547 g Substanz: 0.3801 g CO_2 , 0.0400 g H_2O .

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{15}H_8O_5$ | Gefunden |
|---------|---------------------------------|----------|
| C | 67.15 | 67.00 |
| H | 3.01 | 2.89 |

1-Jod-anthrachinon-2-carbonsäure.

Man versetzt die aus 10 g 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure, wie soeben angegeben, erhaltene Lösung des Diazoniumsulfats mit 20 g Jodkalium — der große Überschuß wirkt günstig auf Ausbeute und Reinheit der Jodcarbonsäure — in wenig Wasser, erhitzt nach etwa 10 Stunden 2 Stunden zum Sieden, filtriert (Ausbeute etwa 10 g), wäscht die Jodcarbonsäure mit Natriumbisulfit und krystallisiert sie aus siedendem Nitrobenzol. Hellgelbe, sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 266 bis 267°. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist braunrot, in Alkalien und Ammoniak hellrot, vielleicht infolge eines geringen Gehaltes an Oxy-carbonsäure.

Die Analysensubstanz wurde bei 140° getrocknet.

0.1462 g Substanz: 0.0901 g AgJ.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{15}H_7O_4J$ (378.02) | Gefunden |
|---------|---|----------|
| J. | 33.59 | 33.31 |

Über den Schmelzpunkt erhitzt, z. B. eine Stunde auf 270 bis 280°, wird die Jodcarbonsäure vollkommen zersetzt. Es sublimiert Jod und der Rückstand gibt aus Xylol umkrystallisiert unreine Anthrachinon-2-carbonsäure, ein Beweis für die geringe Haftfestigkeit des Jods.

Durch Kupferpulver bei höherer Temperatur wird die Jodcarbonsäure leicht in die von Scholl und Mansfeld¹ durch Oxydation von 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl gewonnene

1. 1'-Dianthrachinonyl-2. 2'-dicarbonsäure

verwandelt. Man erhitzt zu dem Zwecke 2 Teile 1-Jod-anthrachinon-2-carbonsäure mit 5 Teilen Kupferpulver in einem mit Kohlendioxyd gefüllten weiten Reagensrohre im Metallbade 20 Minuten auf 265°, digeriert die nach dem Erkalten gepulverte

¹ B. 40, 1698 (1907).

Schmelze einige Stunden mit wenig kaltem Benzol, das Anthrachinon und andere Nebenprodukte herauslöst, entfernt dann das Kupfer durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure und krystallisiert den Rückstand aus Xylol. Die Ausbeute betrug etwa 60% der Theorie.

0.1347 g Substanz: 0.3524 g CO₂, 0.0399 g H₂O.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für C ₃₀ H ₁₄ O ₈ (502.11) | Gefunden |
|---------|--|----------|
| C | 71.70 | 71.35 |
| H | 2.81 | 3.81 |

Calciumsalz. Durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorcalcium und Trocknen des Niederschlages bei 120°.

0.1422 g Substanz: 0.0157 g CaO.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für C ₃₀ H ₁₂ O ₈ Ca (540.22) | Gefunden |
|----------|---|----------|
| Ca | 7.43 | 7.89 |

1-Anilido-anthrachinon-2-carbonsäure.¹

1 g 1-Jod-anthrachinon-2-carbonsäure wurde mit 10 g Anilin versetzt, wobei sich ein gelbbrauner Brei des Anilinsalzes bildet, und 3 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, der beim Erkalten entstandene rotviolette Krystallbrei mit verdünnter Salzsäure im Überschuß versetzt, die mit heißem Wasser ausgewaschene Anilidocarbonsäure einmal aus ammoniakalischer Lösung, die dunkelrot ist, umgefällt und aus etwa 125 Teilen siedendem Eisessig, worin sie langsam in Lösung geht, umkrystallisiert. Glänzende braune kleine Blätter vom Schmelzpunkt 293 bis 293.5° (unkorr.).² Ausbeute 0.7 g.

¹ Die in der Dissertation von R. Kuoch (Basel 1911) enthaltenen Angaben über die Einwirkung aromatischer Basen auf 1-Jod-anthrachinon-2-carbonsäure haben sich nicht bestätigt.

² Nach dem D. R. P. 247411 der B. A. S. F. schmilzt die dort aus 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure mit siedendem Anilin erhaltene 1-Anilido-anthrachinon-2-carbonsäure bei 297 bis 298°.

0·1987 g Substanz gaben 7·5 cm³ N bei 19° und 730 mm.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für <u>C₂₁H₁₃O₄N (343·11)</u> | <u>Gefunden</u> |
|---------|---|-----------------|
| N | 4·08 | 4·24 |

1-*p*-Toluido-anthrachinon-2-carbonsäure

wurde wie die Anilidocarbonsäure bereitet und aus 190 Teilen siedendem Eisessig umkrystallisiert. Violette Krystallblätter vom Schmelzpunkt 276·5 bis 277° (unkorr.).

0·1983 g Substanz gaben 7·4 cm³ N bei 22° und 732 mm.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für <u>C₂₂H₁₅O₄N (357·13)</u> | <u>Gefunden</u> |
|---------|---|-----------------|
| N | 3·92 | 4·16 |