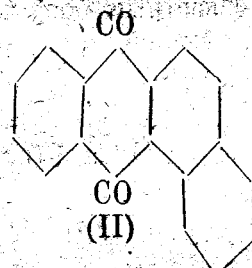
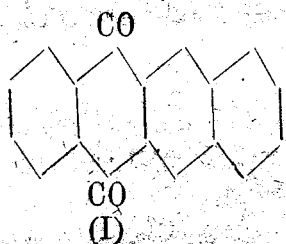


О некоторых производных антракумарина.

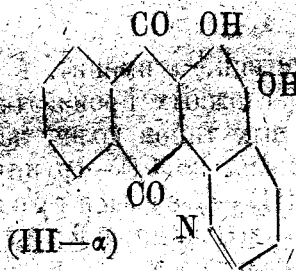
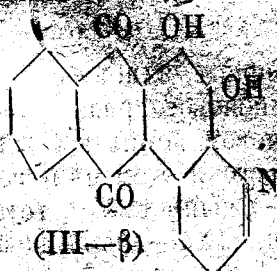
(Из лаборатории химической технологии красящих и волокнистых веществ
Томского Технологического Института).

Введение. Еще в те времена, когда разрабатывались первые главы химии антрахинона и его замещенных типа протравных красителей, т. е. ализаринов (поли-окси-антрахинонов), уже были найдены синтезы некоторых сложных «конденсированных» ядер, представляющих собою циклические антрахиноновые комплексы с наращенными к ним новыми, кольцами. В этот период ализаринового направления в химии антрахинона, создавшегося под влиянием известного «правила Либермана и Костанецкого», предопределяющего наперед технически ценные протравные свойства поли-окси-антрахинонов, были синтезированы: (I) — нафтаценхинон¹⁾ и его изомер (II) — нафта-трихинон²⁾.



Первый изомер построен по типу линейно-внешнего, а второй по типу угловарно-внешнего приращения бензольного кольца к антрахинону.

К этому второму типу угловарного приращения нового кольца относятся хронологически гораздо ранее полученные ди-окси-антрахинон-хинолыды (III—β и III—α)³⁾, т. е. соединения с гетерогенным N—содержащим кольцом.

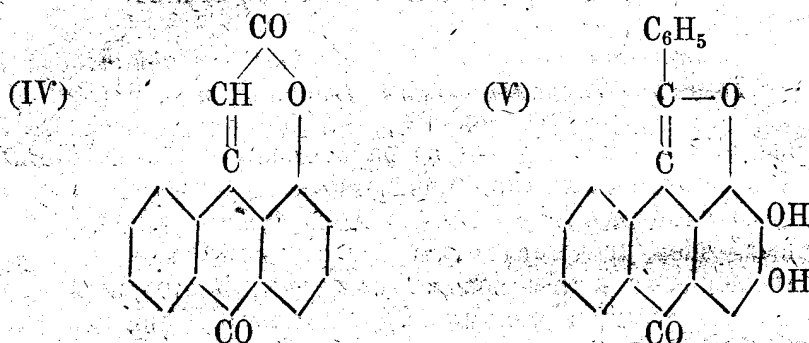


¹⁾ Открыт Габриелем и Лейпольдом (В. 1898, 1272). Технический способ получения окси-замещенных нафтаценхинона опубликован в DRP. 134.985. (См. Frdl. VI, стр. 426).

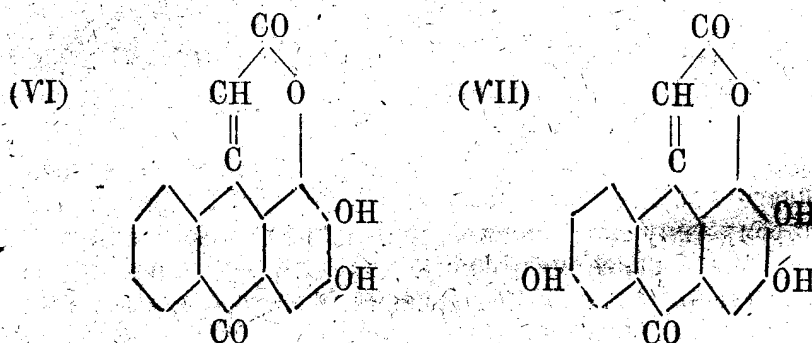
²⁾ Встречаются под названием Ж. Сириус G. (В). (См. Химию красящих веществ, Георганс и Грэмблукер, 3 изд. (1922), стр. 328).

³⁾ Ди-окси-замещенный β-хинолин-антрахинон впервые получен Прюдомом на β-нитро-ализарином при нагревании с глицерином и серной кислотой; его бисульфитное соединение известно под названием Ализарина синего S (В). α-Изомер — Ализарин зеленый B (М).

Сюда же, наконец, нужно отнести совершенно иной тип конденсированных антрахиноновых ядер, в которых (в отличие от только-что указанных типов внешнего приращения) новые кольца ароматического и гетероциклического характера нарастают во внутреннем направлении, т. е. образуются с участием CO—групп антрахинона (одной или, иногда, обеих). В этом случае хронологически, первыми стали известны: (IV)—антракумарин, полученный впервые Костанецким¹⁾ из коричной кислоты и м-окси-бензойной кислоты под влиянием конц. серной кислоты, одновременно действующей окисляющим и конденсирующим образом;—и (V)—желтый бензоиновый²⁾:



Из производных антракумарина были получены только окси-замещенные: (VI)—стирогаллол или антрадафнетин³⁾ и (VII)—окси-стирогаллол⁴⁾, известные оба, как протравные красящие вещества, не получившие впрочем технического применения:



Впоследствии, а именно, в последний период наиболее блестящего развития химии сложных производных антрахинонового ряда⁵⁾ были конденсированы 10 новых типов колец на антрахиноновом комплексе в направлении замыкания кольца на CO—группу. Прежде всего в этом ряду соединений нужно назвать (VIII)—бензантрон, а затем—соединения с гетерогенными шестичленными кольцами: пиридин-антрон, (IX)—пиридон-антрон, пиримидин-антрон, пиримидон-антрон, пиридазон-антрон и

¹⁾ В. 20. (1887), 3143.

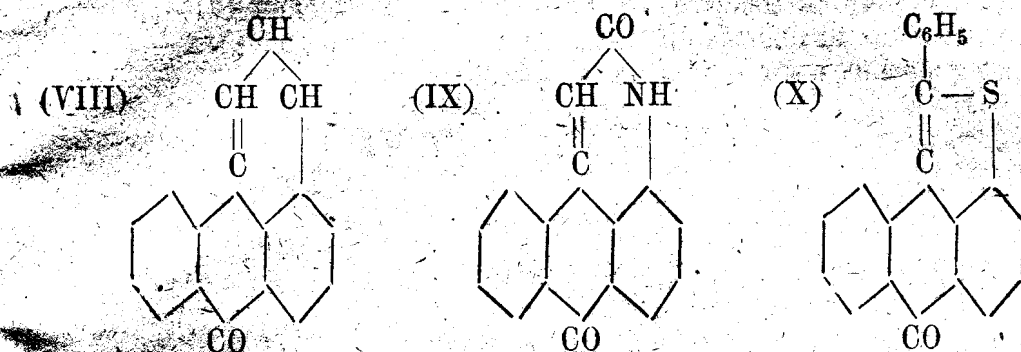
²⁾ Георгиевич и Гранмузен, Химия красящих веществ, стр. 327. Возможно, что с желтым бензоиновым будут сходны по составу антрахиноновые производные, полученные конденсацией антрола с альдегидами (Ch. Ztg. 1905, 1253).

³⁾ Jakobson u. Julius, В. 20 (1887), 2580. См. также DRP. 40375 (Frdl. I, 569).

⁴⁾ F. Slama, Inaug. Diss.; C. 1899, II, 967.

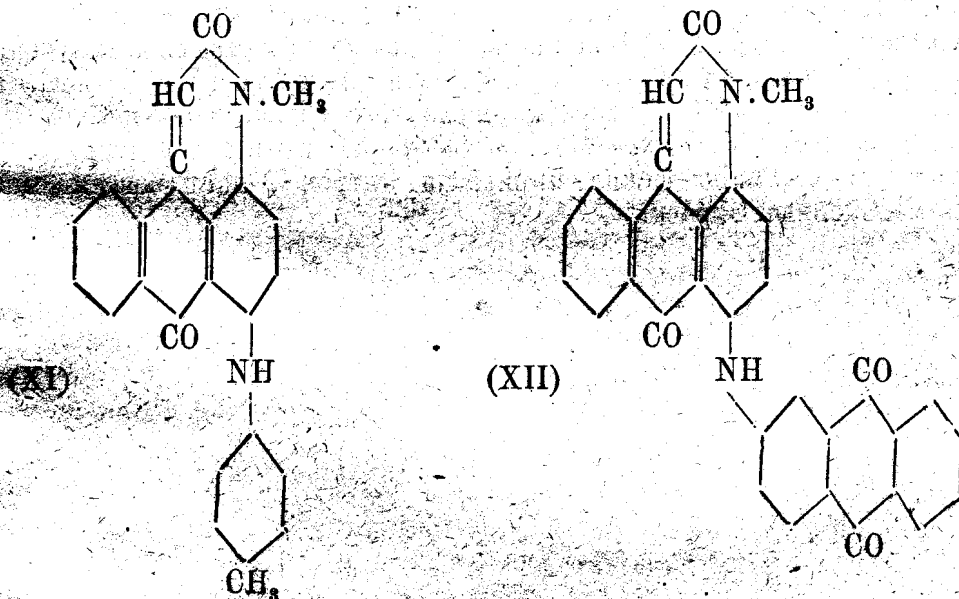
⁵⁾ Со времени открытия в 1900 году R. Вольфом индантрона и флавантрона (по 1914 год).

оксазон-антрон, а также соединения с пятичленными кольцами: триазоловым, пирроловым и тиофеновым (X)¹⁾:



Следство структур (V) и (X) само собою бросается в глаза, т. к. в данном случае речь идет лишь о фурановом кольце в (V)—структуре и о тиофеновом кольце в (X) и т. д.²⁾

Некоторые из этих сложных конденсированных антрахиноновых ядер являются исходными веществами для получения из них кислых красителей для шерсти; в этом случае арил-амидо-замещенные производные их подвергаются сульфированию. Примером красителей такого типа может служить Ализарин-рубинол R [By], образующийся при сульфировании 4,-*n*-толуидо-1-метил-антрапиридона (XI)³⁾. Равным образом они же, или ~~и другие~~ при сульфировании с новыми антрахиноновыми ядрами и в большинстве случаев также через посредство NH-группы дают красящие вещества кубового характера; сюда можно отнести прежде всего найденный Томашевским (XII)—Красный алголевый [By]:



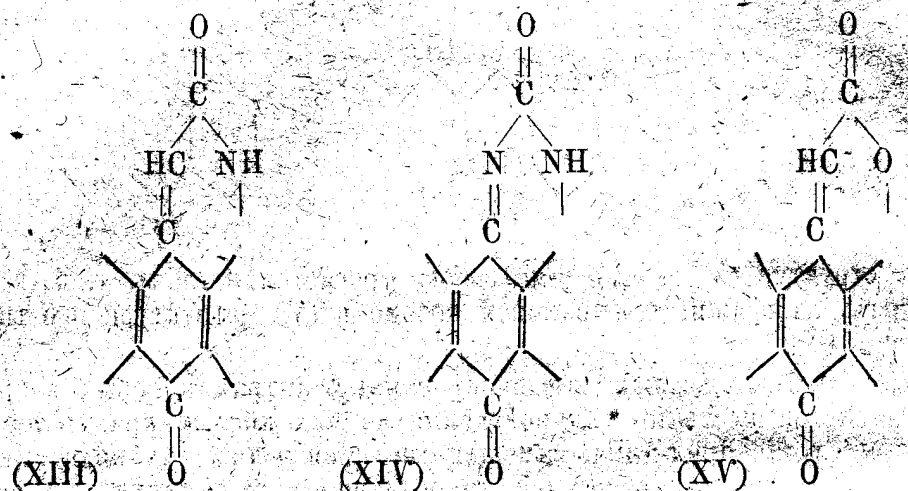
Здесь же отметим низкую цветность этих сложных соединений, что мы должны отнести, во 1-х, на счет сильных батохромных свойств карбоксинородного хромофора, присущего пиридон-антрон и, во 2-х, приписать эти же свойства также себе CO-группе пиридонового кольца, которая занимает в этом смысле весьма благоприятное место, находясь по отношению к антра-

¹⁾ См. В. П. Минаев, О некоторых производных 1,4-хлор-метил-антрахинона и 1,4-хлор-антрахинон-карбоновой кислоты, «Иzv. Киев. Политехн. Инст.» 1912, II *Диссертация*.

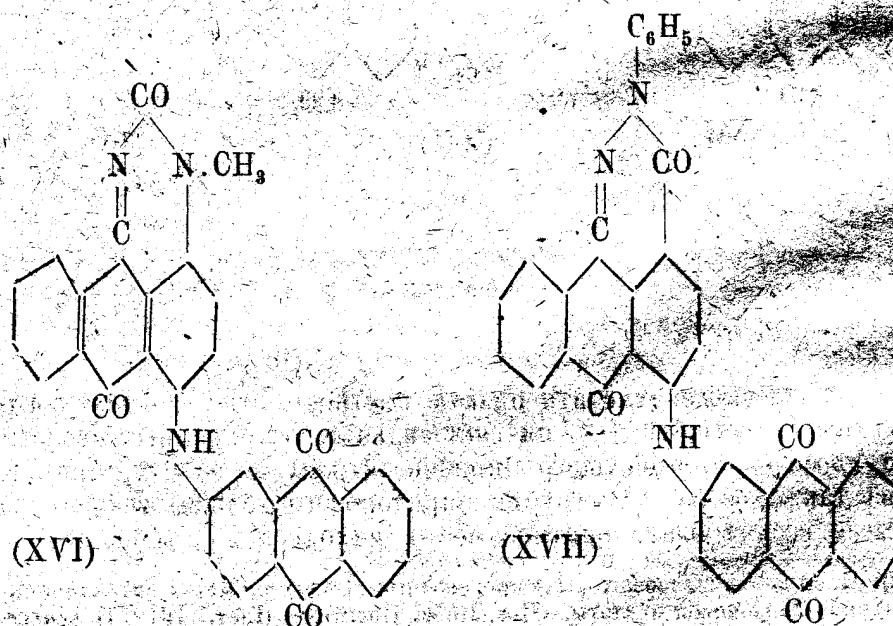
²⁾ Ср. фуран, тиофен, пиррол—Бернтсен, Кр. уч. орган. химии, 3 изд., (1903), стр. 365.

³⁾ DFR. 192.201 (см. Fgdl. IX, 732). Химия крас. веществ, Георгиевич и Гранмужен, стр. 324.

хиноновому ядру также как бы в карбо-хиноидном расположении (т. е. не нацело выполненном) — (XIII). Отметим здесь же для установления аналогии и для сравнения, что в совершенно подобном же положении CO-группы в наружном кольце находится в пиридон-антроновых — (XIV) и антра-кумариновых — (XV) комплексах:



Что, действительно, такое положение новой CO-группы в наружном кольце влияет на понижение цветности в антрахиноновых конденсированных ядрах, подтверждается тем, что краситель (XVI), построенный из пиридон-антрона совершенно аналогично выше указанному красному алголовому и найденный также Томашевским, дает по хлопку из воды окраску *бледно-красного цвета*, тогда как найденный Томашевским комплекс, несмотря на присутствие CO-группы в наружном кольце (то в ином положении) обладают ослабленными кубовыми свойствами и полученный мною с проф. Ullmann'ом β -антрахинонил-4-амино-фенил-пиридазон-антрон (XVII)¹⁾ дает из щелочного гидросульфитного куба по хлопку окраски только *красновато-коричневатого* цвета, а изомерный ему α -антрахинонил-4-амино-фенил-пиридазон-антрон²⁾ дает совсем слабые технически-малоценные окраски:



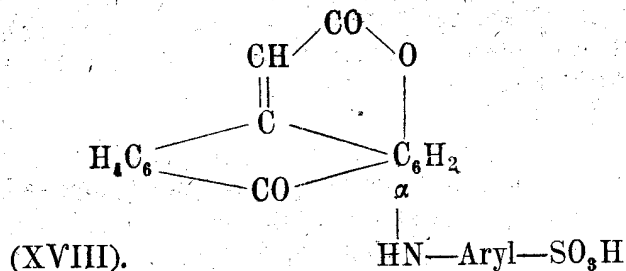
¹⁾ F. Ullmann u. W. Minajeff, A. 338 (1912), 217—221.

²⁾ Ibid, 220.

Тема работы. Имеющийся фактический материал относительно возникновения из перечисленных выше сложных конденсированных антрахиноновых ядер новых производных с характером кислотных красителей для шерсти или кубовых, относимых к общему классу «индантроновых», позволяет усмотреть в исходном конденсированном ядре *хромоген*, в структуре которого находится, если не единственный, то *главный* хромофор, предопределяющий цветность, как хромогена, так и будущего красителя. Несомненно также, что ауксохромная NH_2 -группа, свободная или арилированная $-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, $-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_3\cdot\text{SO}_3\text{H}$ и т. д. до $-\text{NH}\cdot(\text{C}_6\text{H}_3\langle\text{CO}\rangle\text{C}_6\text{H}_4)$, оказывает влияние на цветность, сдвигая полосы поглощения в сторону красного и далее.

Арильная привеска, напр., особенно часто встречающаяся здесь $-(\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (n) служит местом для внедрения SO_3H -группы при последующем сульфировании, что превращает в конце концов синтезированный продукт в красящую сульфокислоту, цветность которой от арильной привески к NH -группе понижается по общим правилам незначительно в сторону красного, а SO_3H -группа заметного влияния на цветность тем более не оказывает.

На основании высказанных здесь (и выше) соображений можно а priori предполагать, что из *антракумарина*, поскольку он в этом отношении еще никем исследован не был, должны получиться кислотные красители конденсированного антрахинонового ряда, напр. такого общего вида:

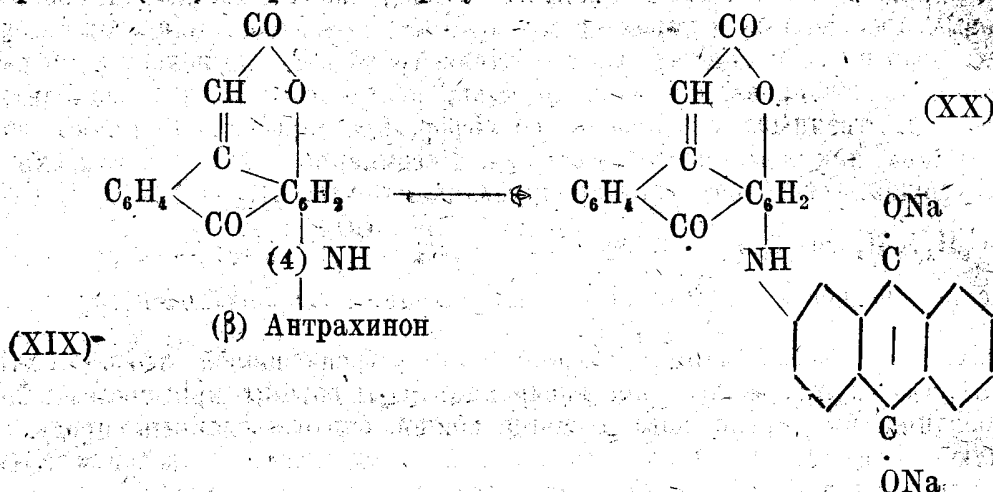


Кроме того, конечно, возможно всю имидо-арильную привеску представить в другом месте правого или левого бензольного кольца в антракумариновом комплексе; следовательно, здесь возможны не только гомологи, но и изомеры. Поскольку еще до сих пор такого рода сульфокислоты в антракумариновом ряду никем не описаны, конденсацию их, исследование их свойств и поверку теоретических предположений мы ставим, как одну из намечающихся здесь далее задач.

Во-вторых, а priori также для нас несомненно, что от антракумарина могут быть получены красящие вещества с кубовыми свойствами, цветность которых должна быть подобна цветности красных алголевых. Синтез такого рода красящих веществ и поверка теоретических предположений составляют нашу вторую задачу. В данном случае вместо простой NH -Aryl'-ной привески к антракумариновому хромогену нужно иметь в виду более сложную имидо-антрахинонильную привеску, которая сама несет в себе новую хиноидную хромофорную группировку, влияющую в общем на цветность, повидимому, не столь значительно¹⁾, но имеющую существенное назначение придавать всему комплексу свойство восстанавливаться в лейко-продукт, растворимый в водных щелочах, т. е. давать «куб». В качестве примера можно указать на

¹⁾ Ср. структуры XI и XII,—оба вещества красного цвета, не смотря на то, что первый не имеет повторного хиноидного хромофора.

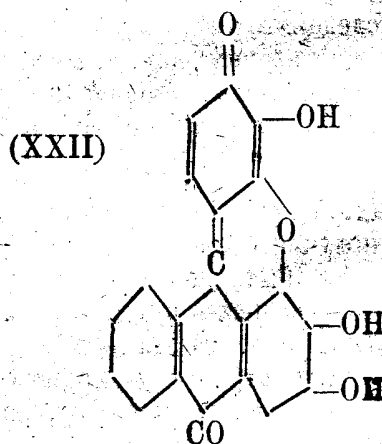
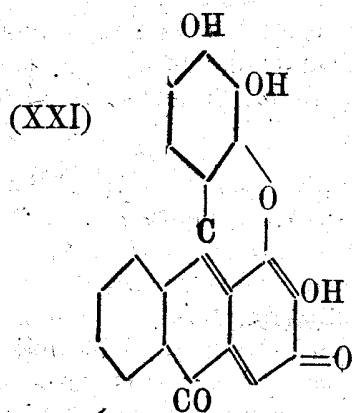
такое соединение (XIX) — β -антрахинонил-4-амино-1-антракумарин и (XX) — вероятный продукт его восстановления в щелочном кубе:



Само собою разумеется, что и в этом ряду кубовых красителей могут быть построены изомеры, когда антрахинон присоединится к 4-амино-антракумарину α -местом или когда вся имино-антрахинонильная привеска будет присоединена к антракумарину не в 4-м, а в новом месте, напр. во 2, 5 или 6 и т. д.

В намеченном систематическом исследовании представляется интересным спаять две молекулы антракумарина по месту (4) в ди-антракумаринил¹⁾.

Теоретически также весьма интересно сравнение структурных формул антракумарина (или его ди-окси-замещенного стирогаллола) с цёрулеином; оба являются протравными красителями, второй же кроме того способен от гидросульфита в сильно-щелочной среде переходить в куб и давать по хлопку прекрасные зеленого цвета окраски; этот последний факт был отмечен уже давно и тогда-же высказывалось предположение, что цёрулеин должен рассматриваться, как производное антрахинона. Вместе с тем структурная формула цёрулеина не была точно установлена и, как наиболее вероятная, принималась формула Ордорфа и Брера—(XXI)²⁾. На основании сравнений и всех фактов, выражающих химические отношения цёрулеина, мы полагаем приписать ему строение (XXII):



¹⁾ Кроме того все тому предполагается распространить на производные антра-тиокумарина, который должен конденсироваться из коричной и *m*-меркаптан-бензойной кислот при посредстве конц. H_2SO_4 . Антрахиокумарин должны рассматриваться, как соединения аналогичные по своей структуре антрапиридонам и антракумаринам; значение замены здесь звеньев—NH—, —O—, —S— одного другим может быть усматриваемо из аналогичной замены (—NH—) группы индиго-синего на (—S—) в тиюиндиго красном и, наконец, на (—O—) в кумаран-индиго.

²⁾ См. Химию крас. вещ., Георгиевич и Гранмужен, стр. 278.

Первая из этих формул наглядно отражает только происхождение цёрулеина от галлеина; вторая же кроме этого последнего обстоятельства устанавливает одновременную принадлежность цёрулеина к фталейновым (карбо-хиноидный хромофор) и антрахиноновым красящим веществам; вместе с тем здесь происходит такого рода наложение двух карбо-хиноидных хромофорных группировок друг на друга, что от этого естественно ожидать сильного понижения полос поглощения этого соединения в сторону красного (и цёрулеин, действительно, окрашен в дополнительный *зеленый* цвет!).

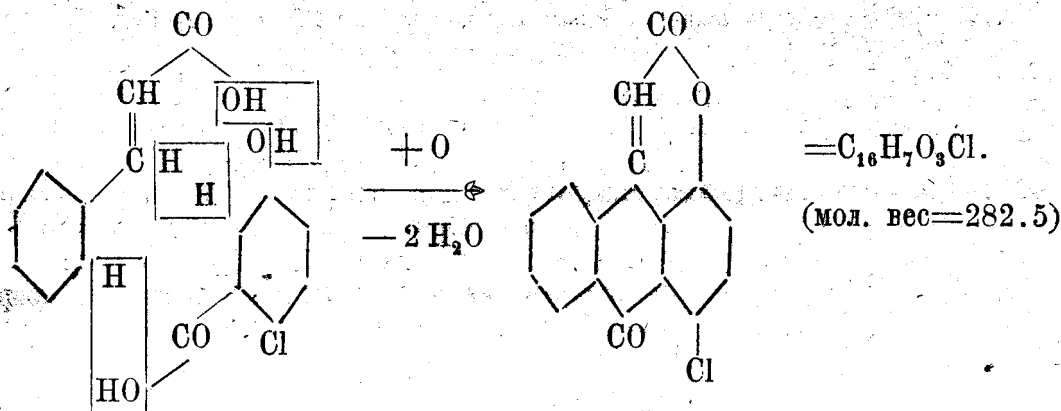
Структурная формула (XXII) представляет собою как бы *антракумарин* (вернее—стирогаллол, т. е. ди окси-антракумарин), к которому приращено новое хиноидное кольцо¹⁾.

Для осуществления вышеочерченных задач прежде всего нам было необходимо синтезировать еще до сих пор неизвестные *хлоро-или амидо-замещенные антракумарина*. В разработке способов получения этих последних живейшее участие принимали мои ученики: научный сотрудник К. М. Риппер²⁾ и студенты С. Н. Игнатьев, А. В. Самойлов и Г. Р. Шульц, что считаю своим приятным долгом здесь отметить.

Экспериментальная часть.

Сообщение I. Хлоро-замещенные антракумарина.

1) **4—Хлор-антракумарин**³⁾ получается конденсацией коричной кислоты и 6-хлор-3-окси-бензойной кислоты⁴⁾ по Костанецкому⁵⁾.



Коричная кислота (1.5 гр.) и 6-хлор-3-окси-бензойная кислота (1.8 гр.) были растворены в конц. серной кислоте (28 гр.), к которой прибавлено несколько капель 18%-ной дымящейся H_2SO_4 ; реакционная смесь медленно нагревалась, при этом происходило потемнение массы и при 45° начиналось заметное выделение SO_2 -газа, каковое при 65° уже становилось очень бурным. После 8-часового нагревания при этой температуре реакционная масса выливалась в воду, отчего выпал желтый осадок. После отсасывания этот

¹⁾ Исследование в этом направлении с целью доказательства строения цёрулеина и синтетических соединений должны составить особую задачу.

²⁾ Эта работа, выполненная совместно с К. М. Риппером опубликована в «Monatshefte f. Chemie» 42 (1921) Н. 3 и 4. W. I. Minajeff u. K. Ripper, «Über Anthracumarinderivate». Эта же часть работы была представлена К. М. Риппером в Венский Университет в качестве его «Inaug. Dissertation» для получения докторской степени, каковая ему и была присуждена.

³⁾ Синтез 4—хлор-антракумарина выполнен совм. с К. М. Риппером (1919—20 ак. г.).

⁴⁾ См. В. И. Минаев и К. М. Риппер, 6-хлор-3-окси-бензойная кислота, Изв. Т. Т. И. т. 45 стр. 15.

⁵⁾ В. 20 (1887), 3143.—Антракумарин, перекристаллизованный из бензола в уксусной кислоте, описывается как вещество в виде желтоватых игол, с т. пл. 260° , сублимирующееся в виде блестящих блестящих желтых игол, мало растворимое в спирте с флуоресценцией, сходной с таковой для розиновых растворов. Антракумарин легко растворяется в бензоле и ледяной уксусной кислоте при нагревании, в щелочах и H_2SO_4 —с зеленой флуоресценцией.

осадок промывался многократно горячей водой, аммиачной водой и затем снова кипящей водой. Аммиачные промывные воды флюоресцировали, как и при получении антракумарина в отраженном свете темно-зеленым цветом, а в проходящем—интенсивно-красным. После высунивания при 110° было получено 0.85 гр. желтого кристаллического вещества, что отвечало 29%-ному выходу от теории.

α -Хлор-антракумарин легко кристаллизуется из ледяной уксусной кислоты и нитробензола, растворяется в конц. серной кислоте, из которой при разбавлении водой снова выпадает. α -Хлор-антракумарин окрашен в сыто-желтый цвет, гораздо более интенсивный, чем цвет α -хлор-антрахинона.

α -Хлор-антракумарин по своим химическим свойствам подобен α -хлор-антрахинону, но Cl первого гораздо подвижнее, чем Cl второго; это явление повидимому должно объясняться нахождением в пара-положении к хлору отрицательного остатка¹⁾. В то время, как введение хлора в антрахинон по α -месту понижает т. плавления на 111° и, соотв., по β -месту—на 69° , α -хлор-антракумарин имеет т. плавления 274° C, т. е. на 14° выше т. плавления чистого антракумарина²⁾.

α -Хлор-антракумарин сублимируется в виде золотисто-желтых длинных иголок. После двух-кратной перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты в виде золотисто-желтых свойлоченных иголок показывает постоянную темп. плавления= 274° . Таким образом очищенный, возогнанный и доведенный до постоянного веса продукт дал при анализе цифры вполне хорошо отвечающие его вышеприведенной формуле.

Анализ.

I.	3.796 mg	вещества дали	9.451 mg	CO ₂	и	0.932 mg	H ₂ O	(по Pregl'y).
II.	3.903 mg	»	9.702 mg	»	»	0.943 mg	»	»
III.	0.2131 g	»	»	»	»	0.1086 g	AgCl	(по Carius'y).
		Вычислено для	C ₁₆ H ₇ O ₃ Cl	(282.5)	...	C	67.85%	H 2.47% Cl 12.57%
		Найдено	C	67.90%	H 2.73% Cl 12.62%
						C	67.69%	H 2.69%

2) **2-Хлор-антракумарин**³⁾. Для синтеза этого хлоро-замещенного антракумарина была предварительно приготовлена 4-хлор-3-окси-бензойная кислота⁴⁾ из *m*-оксибензойной кислоты хлорированием посредством SCl₂ в сероуглеродном растворе.

Коричная кислота (3 гр.) и полученная 4-хлор-3-окси-бензойная кислота (4 гр.) были растворены в конц. H₂SO₄ (25 гр.) в смеси с 18%-ным олеумом (15 гр.). Реакционная масса нагревалась в течение 1/2-часа на водяной бане при 50—60° C. Раствор вначале оливкового цвета постепенно коричневеет, оставаясь в тонких слоях по стенкам колбы оливковым. Идет выделение SO₂ в виде пузырьков газа специфического запаха.

Разработанная аналогично предыдущему реакционная масса дала 0.4 гр. сырого продукта, растворимого в пиридине и нитробензоле. Перекристаллизацией из последнего было получено всего 0.1 гр. чистого продукта. Реакция на хлор (по Бейльштейну) обнаруживается вполне отчетливо. Выход вещества очень мал. Ближе этот 2-хлор-антракумарин пока не исследован.

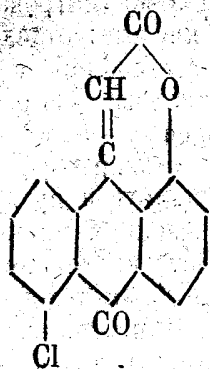
¹⁾ 4-Хлор-1-антракумарин был (см. ниже) переведен в 4-анилидо-антракумарин,—реакция, которая здесь гораздо легче удается, чем при 1-хлор-антрахиноне.

²⁾ Т. пл. антрахинона= 273° (Beilstein, III, 406); т. пл. α -Хлор-антрахинона= 162° [A. 381, 1 (1911)]; т. пл. β -хлор-антрахинона= 204° [A. 233, 24 (1886)]. Т. пл антракумарина= 260° .

³⁾ Синтез 2-хлор-антракумарина был мною выполнен совм. с А. А. Саниным впервые еще в 1913 г., но тогда не был опубликован.

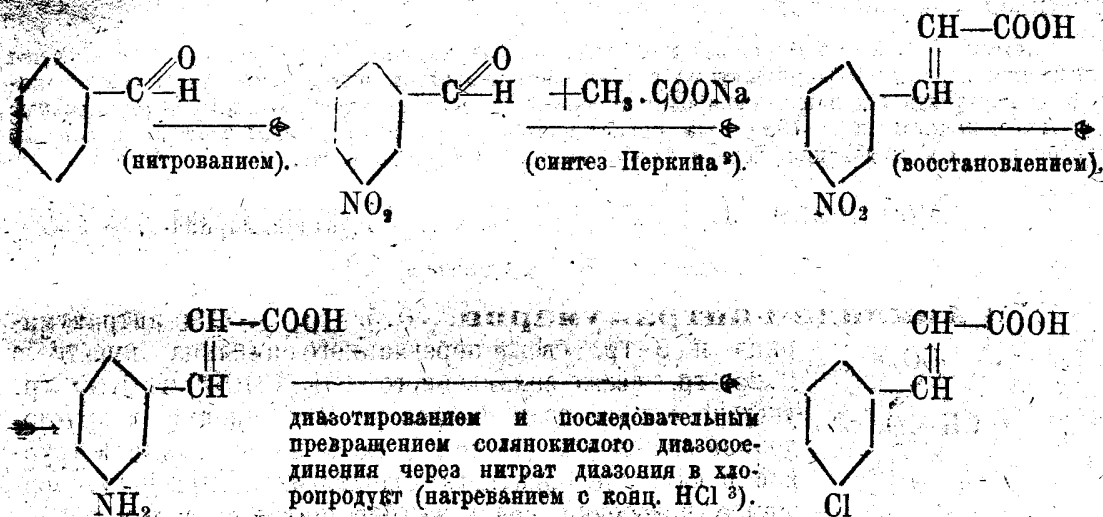
⁴⁾ Friedländer, III, 847, DRP. 74.493.

3) **5-Хлор-антракумарин**¹⁾ был получен по общей реакции из



m-хлор-коричной и *m*-окси-бензойной кислоты.

m-Хлор-коричная кислота была получена из бензальдегида в следующем ряде последовательных и описанных в научной литературе превращений:



Из нескольких опытов конденсации 5-хлор-1-антракумарина наибольшим выходом сопровождался следующий: 3.6 гр. *m*-хлор-коричной кислоты и 2.6 гр. *m*-окси-бензойной кислоты в растворе дым. серной кислоты (30 гр. H₂SO₄ + 12 гр. олеума 18%-ного) нагревались на водяной бане в течение 2¹/₂ часов при температуре до 65° в течение первого часа и при 70° в продолжении последних 1¹/₂ часов времени. Наиболее энергичное выделение SO₂ было в половине процесса конденсации и под конец заметно упало. Из реакционной массы при слитии в ледяную воду выпал осадок, нерастворимый в растворе аммиака.

Выход продукта удалось довести до 20%; было получено в предыдущем опыте 1.1 гр.

Реакция на Cl (по Бейльштейну) выражается вполне отчетливо.

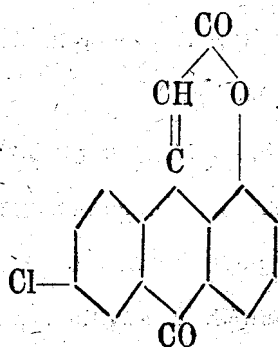
5-Хлор-антракумарин растворим на холоду в нитробензоле, ледяной уксусной кислоте, метиловом спирте, эфире, при нагревании также в бензоле с желто-бурой окраской; в щелочах не растворим даже при нагревании. Перекристаллизованный дважды из горячего нитробензола или 99—100%-ной уксусной кислоты коричневый порошок имеет т. пл. 241°; перекристаллизованный четырежды из уксусной кислоты показал т. пл. 242°. Легко возгоняется в золотисто-желтых иглах⁴⁾.

¹⁾ Синтез этого хлоро-замещенного вещества при участии студента (ныне инженер-технолога) С. Н. Игнатьева.

²⁾ В. XVI, 2036; XI, 1782; XII, 2060. Также см. Гаттерман, стр. 273.

³⁾ В. XV, 2294; XVI, 2036. Гаттерман, стр. 217.

⁴⁾ *Примечание.* Возогнанный продукт повидимому плавится выше 280°, т. к. при этой температуре он не плавился. Реакция на хлор очевидна и доказательна. Вследствие неудач с опытом возгонки и потери всего продукта он ближе пока не исследован.

4) **6-Хлор-антракумарин**¹⁾. Для синтеза этого хлоро-замещенного

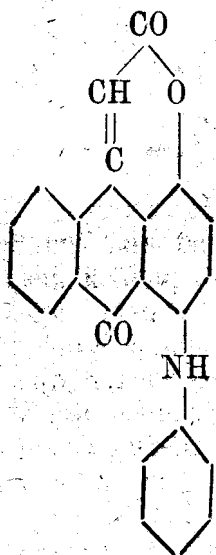
продукта предварительно нитрованием была получена *n*-нитро-коричная кислота; отделенная по методу спиртового разделения от *o*-изомера и очищенная путем перевода ее через этиловый эфир *n*-нитро-коричная кислота была восстановлена в *n*-амидо-коричную, которая далее превращена в *n*-хлор-коричную кислоту.

Испытан был также и другой путь разделения двух *n*- и *o*-амидо-кислот переводением их через медные соли. *n*-Хлор-коричная кислота конденсировалась с *m*-оксибензойной кислотой в обычных условиях. Выходы конденсированного продукта так же, как и в других случаях, были не велики. Хлор в очищенном продукте доказывался отчетливо реакцией Бейльштейна.

Синтезы 2-, 5- и 6-хлорозамещенных антракумаринсв будут повторены и изучены ближе при первых же благоприятных к тому обстоятельствах, что должны будут, как мы надеемся, наступить для наших сибирских лабораторий; пока же фиксируются *предварительные* данные о начатом и с 1920 года приостановленном (из-за отсутствия реактивов, посуды, пробок и пр.) исследовании, цели и задачи которого очерчены выше.

Сообщение II. Производные из 4-хлор-1-антракумарина.

(Совместно с К. М. Риппером)²⁾.

1) **4-Анилидо-1-антракумарин**. 0.5 гр. 4-хлор-антракума-

рина и 5 гр. свежее-перегнанного анилина вместе с 0.25 гр. свежее-сплавленного CH_3COOK и 0.05 гр. уксусно-медной соли нагревают до кипения в круглодонной менской колбочке с восходящей стеклянной трубкой в качестве обратного холодильника, при чем содержимое колбочки сразу же окрашивается в темно-фиолетовый цвет. После 1 $\frac{1}{2}$ -часового нагревания для удаления избыточно-взятого анилина реакцию массу кипятят с разбавленной соляной кислотой; остаток отсасывают и многократно вываривают с водой и получают кристаллический порошок глубокого фиолетового цвета, который высушивают в сушильном шкафу при 110°.

4-Анилидо-антракумарин хорошо кристаллизуется из спирта и ледяной уксусной кислоты, а также сублимируется в виде фиолетово-красных кристаллов. Растворяется в конц. серной кислоте с черно-коричневым цветом; из сернокислого раствора при разбавлении водой снова выпадает в виде хлопьев фиолетового цвета. При кипячении 4-анилидо-антракумарина с калиевой едкой щелочью происходит растворение с глубоким темно-красным цветом и отщепление анилина, что легко обнаруживается по характерному запаху последнего.

После перекристаллизации полученного сырого кристаллического продукта из 96%-ного спирта было получено 0.38 гр. вещества, что соответствует выходу в 67% от теории. Продукт, перекристаллизованный из ледяной уксусной кислоты и получающийся в форме красно-фиолетовых пластинчатых кристаллов обнаружил не особенно резкую температуру плавления между 184—186° С.

¹⁾ Синтез выполнен при участии студ. А. В. Самойлова в зиму 1918—19 года и по обстоятельствам времени все записи утеряны.

²⁾ W. I. Minaeff u. K. Ripper, Über Anthracumarin-Derivate, — Sitzungsberichte d. Akademie d. Wissenschaften in Wien, 130 Band (1921) и Monatshefte f. Chemie, 42 Band (1921), S. 83—84. — Сообщение послано было также на III Менделеевский съезд (май 1922 г.).

Данные анализа хорошо согласуются с формулой $C_{22}H_{13}O_3N$ (молекулярный вес = 323), а именно:

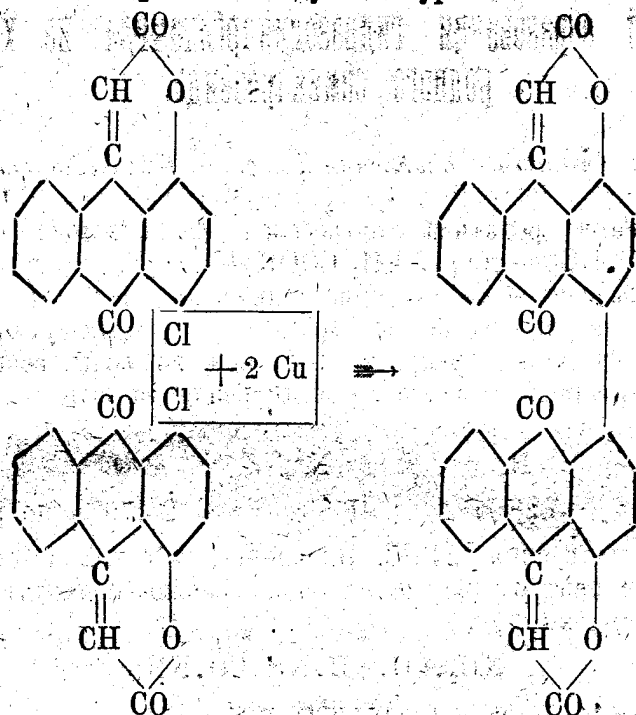
I. 2.486 мг дали (по Pregle'y) $0.106 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (27° , 756 мм).

II. 2.279 мг » » $0.097 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (27° , 758 мм).

Вычислено для $C_{22}H_{13}O_3N$ (323)... N 4.33%.

Найдено N 4.48%; 4.52%.

2) Предварительный опыт получения **4,4'-ди-антракумаринила** был поставлен с помощью молекулярной меди по F. Ullmann'y¹⁾. Схема реакции может быть изображена следующим уравнением:



4-Хлор-антракумарин (0.4 гр.) растворяется в свежеперегнанном нитробензоле (2.5 гр.); к раствору прибавляется молекулярная медь (Naturkurfel C) (0.12 гр.) и смесь нагревается в течение 2 часов, затем разбавляется нитробензолом. По охлаждении из темно-красного раствора выпадают коричневого цвета кристаллики, которые и отсасывают, промывают для удаления нитробензола спиртом и повторно вываривают с разбавленной азотной кислотой для растворения и удаления избыточной меди. Так получили мы 0.13 гр. продукта, который сублимируется в виде коричневых кристалликов, еще не плавящихся при 290° и не содержащих в себе более хлора. Хлор мог быть легко доказан в азотнокислой промывной жидкости, так что полученный продукт вне всякого сомнения представляет собой ди-антракумарил.

Легкое, вполне четкое с хорошим выходом образование 4-анилидо-1-антракумарина за счет замены Cl-атома в 4-положении арилированной молекулы, а равно несомненная реакция сдвоявания молекул антракумарина — говорят за вполне легкую возможность новых конденсаций в смысле построения спроектированных выше кислотных и кубовых красителей в антракумариновом ряду. К сожалению, из-за недостатка реактивов и исходных материалов и т. под. обстоятельств это исследование было в 1920 году прервано, но, мы надеемся, будет продолжено при первой возможности.

Январь, 1924.

¹⁾ Ср. получение 4,4'-ди-CH₂-ди-антрахинонила в др. F. Ullmann u. W. Minajeff, B. 45 (1912), 687.