

285. K. Elbs und M. Günther: Ueber (1.3)-Dimethyl-anthrachinon.

(Eingegangen am 25. April: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem der eine von uns¹⁾ die Bildung eines Dimethyl-anthrachinons von der Structur $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ durch

Wasserabspaltung aus der *m*-Xyloyl-*o*-benzoëssäure kurz erwähnt hatte und bald darauf einige weitere Angaben über diesen Körper von anderer Seite erschienen waren²⁾, geben wir die bis jetzt bei der weiteren Untersuchung des Gegenstandes gewonnenen Ergebnisse im Ueberblick.

Die Condensation der *m*-Xyloyl-*o*-benzoëssäure verläuft ziemlich glatt; man erhält durchschnittlich 60–70 pCt. der theoretischen Ausbeute an (1.3)-Dimethylanthrachinon; zur Feststellung seiner Reinheit wurde das Chinon analysirt:

Berechnet		Gefunden
für C_6H_4	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$	
C	81.4	81.4 pCt.
H	5.1	5.2 »

Durch Oxydation des Dimethylanthrachinons mit verdünnter Salpetersäure wird es quantitativ in reine Anthrachinon-(1.3)-dicarbonsäure übergeführt.

Dieselbe krystallisirt in gelben Nadeln, löst sich gar nicht in Wasser, ziemlich schwer in den andern gewöhnlichen Lösungsmitteln und schmilzt noch nicht bei 330°.

Analyse:

Berechnet		Gefunden
für C_6H_4	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_2$	
C	64.9	64.7 pCt.
H	2.7	2.7 »

Ammoniakflüssigkeit nimmt die Säure leicht auf mit rother Farbe, beim Eindampfen dissociirt die Lösung theilweise; das Ammoniumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in blassrothen kleinen Warzen.

¹⁾ K. Elbs, Journ. für prakt. Chem. 33. 318.

²⁾ L. Gresly, Ann. Chem. Pharm. 234, 240. Siehe auch die Anmerkung der vorhergehenden Mittheilung.

Silbernitrat fällt aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes einen röthlichen Niederschlag von neutralem Silbersalz der Anthrachinon-(1.3)-dicarbonsäure. Dasselbe zersetzt sich in hoher Temperatur und liefert ein Sublimat von gewöhnlichem Anthrachinon.

Silbergehalt:

	Gefunden	Berechnet
Ag	42.5	42.4 pCt.

Wenn man die Lösung der Anthrachinondicarbonsäure in überschüssigem wässrigem Ammoniak mit Zinkstaub versetzt, so färbt sie sich intensiv blutroth; erwärmt man einige Zeit auf dem Wasserbade unter gelegentlicher Zugabe von etwas Ammoniak und Zinkstaub, so macht schliesslich die rothe Farbe einer rein gelben Platz; zugleich zeigt sich starke blaue Fluorescenz. Aus der Flüssigkeit fällt Salzsäure in goldgelben Flocken Anthracen-(1.3)-dicarbonsäure. Diese Säure löst sich in Wasser kaum, ziemlich leicht in den sonstigen Lösungsmitteln, aus welchen sie sich immer als undeutlich krystallinisches Pulver abscheidet, das bei 330° noch nicht schmilzt. Die Verbrennung der Substanz ergab:

	Berechnet	
	CH	
für C ₁₆ H ₄	CH	C ₁₆ H ₂ (COOH) ₂
	CH	
C	72.2	72.4 pCt.
H	3.8	4.2 „

Das (1.3)-Dimethylantracen ist schon von Gresly¹⁾ dargestellt durch Destillation der *m*-Xyloyl-*o*-benzoësäure mit Zinkstaub. Hierbei erhält man jedoch keine gute Ausbeute, und wir versuchten den Kohlenwasserstoff zu gewinnen durch Reduction des Chinons mit Zinkstaub und Ammoniak nach den Angaben von v. Perger, zumal da dieses Verfahren sich beim β -Methylanthrachinon, beim (2.3)-Dimethyl- und Naphtanthrachinon sehr bewährt hatte. Als die intensiv rothe Reaktionsmasse nach längerem Erwärmen sich entfärbt hatte, wurde sie wie gewöhnlich verarbeitet; zu unserer Ueberraschung enthielt sie aber keine Spur des leicht erkennbaren (1.3)-Dimethylantracens, sondern neben anderen Substanzen als Hauptproduct einen Körper, welcher in reinem Zustande bei 85° schmilzt. Derselbe ist in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem schwer löslich, scheidet sich in farblosen, schmalen, concentrisch gruppirten Blättchen aus dieser Lösung ab und bildet mit alkoholischer Pikrinsäure ein in braunrothen feinen Nadeln krystallisirendes, aus Alkohol umkrystallisirbares

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 234, 240.

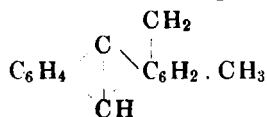
Pikrat. Es sind das lauter Eigenschaften, welche an in γ -Stellung alkylierte Anthracene erinnern. Andererseits lag die Vermuthung nahe, es liege hier ein ausnahmsweise beständiges Dihydroanthranol vor, welches nicht ohne weiteres unter Wasserabspaltung in den betreffenden Kohlenwasserstoff übergehe. Beide Annahmen werden durch die analytischen Befunde widerlegt, denn die Substanz ist sauerstofffrei und ihr Kohlenstoffgehalt übersteigt noch den des Dimethylanthracens, womit auch der von vornherein wenig wahrscheinliche Gedanke ausgeschlossen ist, dass durch Wanderung einer oder beider Methylgruppen ein isomeres Dimethylanthracen entstanden sei. Der Körper musste also ein kohlenstoffreicheres Condensationsproduct sein, für welchen Fall zunächst die nachstehenden Formelschemata in Betracht kommen:

I.		II.	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3) \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	
Berechnet für			
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_7\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \end{array}$	
C 93.2	93.7	94.1 pCt.	
H 6.8	6.3	5.9 „	
Gefunden			
für den Kohlenwasserstoff (Schmp. 85°)			
I.	II.		
C 93.8	94.1 pCt.		
H ¹⁾ 7.2	7.0 „		

Für die Formel II., also für stattgehabte innere Condensation, spricht der niedrige Schmelzpunkt der Substanz (85°) und ferner der

¹⁾ Der um etwas über ein Procent zu hoch gefundene Werth für Wasserstoff erklärt sich dadurch, dass die Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom eine aussergewöhnlich lange Zeit erfordert, weil dieselbe sehr leicht sublimirt und sehr schwer verbrennt; dabei führt der nicht vollkommen getrocknete Sauerstoff Wasser in den Absorptionsapparat.

Umstand, dass beim einfachen Anthrachinon, dem β -Methyl-, (2.3)-Dimethyl- und Naphthantrachinon die Reduction zu Dihydroanthranolen bzw. Anthracenen glatt erfolgt, während nicht nur bei dem in Rede stehenden (1.3)-Dimethylantrachinon, sondern auch beim (1.2.4)-Trimethylantrachinon, welche das Gemeinsame haben, dass in ihrem Moleküle eine bzw. zwei Methylgruppen in Orthostellung zu einem Carbonyl des Anthrachinons stehen, ein abnormer Verlauf eintritt. Durch Bestimmung von Siedepunkt und Dampfdichte und durch Herbeiziehung weiterer Analogiefälle werden wir uns in nächster Zeit Material für die Beurtheilung der Richtigkeit oder Unrichtigkeit unserer Ansicht über die Constitution dieser interessanten Kohlenwasserstoffe verschaffen. Hier nur noch die Bemerkung, dass das Reductionsproduct des (1.3)-Dimethylantrachinons von Chromsäure in Eisessiglösung sehr leicht oxydirt wird und zwar nicht zu β -Methylantrachinon- α -carbonsäure, was mit Zugrundelegung der Formel



am wahrscheinlichsten erschiene, sondern zu (1.3)-Dimethylantrachinon, soweit sich dies durch lediglich qualitative Reactionen feststellen lässt.

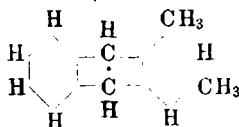
Setzt man zu einer warmen alkoholischen Lösung des bei 85° schmelzenden Kohlenwasserstoffs eine gesättigte alkoholische Pikrinsäurelösung, so scheidet sich eine in Alkohol sehr schwer lösliche Pikrinsäureverbindung als krystallinische, tief braunrothe Masse von sammetartigem Aussehen ab; bei langsamer Krystallisation erhält man gut ausgebildete Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 135° liegt.

Pikrinsäure- und Kohlenwasserstoffgehalt der Verbindung wurden mit nachstehendem Ergebnisse bestimmt:

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$		Gefunden
Ber. für		
Pikrinsäure	52.9	52.9 pCt.
Kohlenwasserstoff	47.1	47.4 „

Freiburg i. Br., Chemisches Universitätslaboratorium.

Anm.: Ein Dimethylantracen, dem seiner Entstehung nach die Structur



zuzuschreiben ist, hat schon früher Louïse, Bull. Soc. Chim. 44, 167 durch