

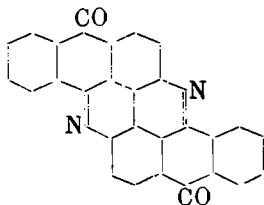
49. Roland Scholl: Pyranthron, ein stickstoffreies Methin-analogon des Flavanthrens, und Dimethylpyranthron.

(13. Mitteilung über Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe.)¹⁾

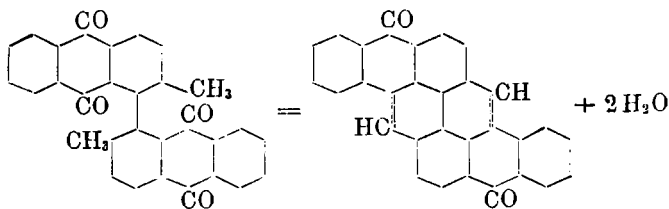
[Aus den Chemischen Instituten der Technischen Hochschule Karlsruhe und der Universität Graz.]

(Eingegangen am 19. Januar 1910.)

Von der Ermittlung der Konstitution des Flavanthrens



zu dem Versuche der Synthese des ihm entsprechenden stickstofffreien Methinkörpers ist nur ein kleiner Schritt, der besonders nahe gelegt wird durch die Betrachtung des für fragliche Ermittlung benutzten 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyls²⁾, das sich als natürliches Ausgangsmaterial für die neue Synthese aufdrängt, wie durch die Symbole

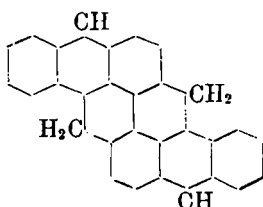


veranschaulicht wird. Die Synthese vollzieht sich in der Tat, wie ich mit meinem Privatassistenten Dr. Karl Holdermann schon vor mehreren Jahren feststellen konnte, unter der Einwirkung verschiedener Kondensationsmittel mit größter Leichtigkeit und hat uns in den Besitz eines neuen kompakten Ringgebildes geführt, das durch seine merkwürdigen und wertvollen Eigenschaften unser Interesse in hohem Maße erregte. Selbst von brauner bis rotbrauner Farbe, liefert es mit alkalischem Hydrosulfid eine purpurrote Küpe, welche auf ungebeizter Baumwolle leuchtende Färbungen erzeugt, die an der Luft in Orangegelb bis Feuerrot von unerreichter Echtheit verwandelt

¹⁾ XII. Mitteilung voranstehend.

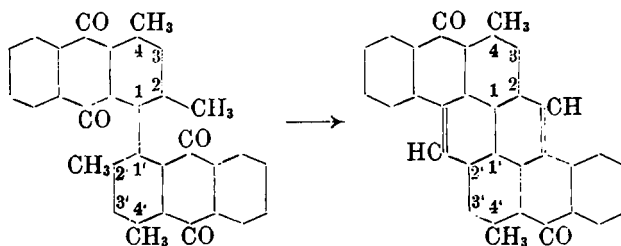
²⁾ Diese Berichte **40**, 1691 [1907].

werden¹⁾. Im Hinblick zugleich auf diese Färbungen und auf die Konstitution der neuen Verbindung, die als ein Pyren der Anthrachinonreihe betrachtet werden kann, habe ich sie Pyranthron²⁾, die durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhältliche Stammsubstanz, den Kohlenwasserstoff von der Formel



Pyranthren genannt. Im Pyranthron lag also der erste stickstoff- und schwefelfreie, rötlich färbende Küpenfarbstoff vor. Pyranthron ist, verglichen mit Flavanthren, ein neues Beispiel für die von Willstätter³⁾ festgestellte Tatsache, daß die Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen stärker chromophor wirkt als zwischen Kohlenstoff und Stickstoff.

Auf demselben Wege wie das Pyranthron wurde das 4.4'-Dimethylpyranthron aus 1.3-Dimethylantrachinon über das 2.4.2'.4'-Tetramethyl-1.1'-dianthrachinonyl dargestellt:



wobei ich mich der Mitwirkung meines Privatassistenten Dr. Johannes Mansfeld zu erfreuen hatte. Dimethylpyranthron, bei dem ich mich derselben Bezeichnung der Kohlenstoffatome bediene wie beim Dianthrachinonyl, gibt auf ungebeizter Baumwolle goldgelbe Färbungen. Die Einführung der 2 Methylene in das Pyranthron wirkt also hier wie in zahlreichen anderen Fällen farberhöhend.

¹⁾ Das Verfahren wurde von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik erworben und in verschiedenen Patenten niedergelegt. D. R. P. 174494, 175067 [1905].

²⁾ Der Farbstoff befindet sich als *Indanthren-Goldorange* im Handel.

³⁾ Diese Berichte 37, 4606 [1904].

I. Pyranthron.

Dinitro- und Diamido-dimethyl-dianthrachinonyl.

(Bearbeitet mit Dr. Chr. Seer.)

Zur näheren Kennzeichnung des früher schon beschriebenen, für die mitzuteilende Synthese des Pyranthrons verwendeten Dimethyldianthrachinonyls¹⁾ dienen die folgenden Abkömmlinge.

Dinitro-2.2'-dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl.

Wird erhalten entweder durch langsames Versetzen einer Lösung von 1 Teil Dimethyldianthrachinonyl in 14 Teilen konzentrierter Schwefelsäure mit 0.5 Teilen Kaliumnitrat, 17-stündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur, darauf 1-stündiges Erwärmen auf 80–90°, oder in etwas größerer Reinheit durch 3–5-tägiges Stehenlassen einer Auflösung von 1 Teil (angewandt 5 g) Dimethyldianthrachinonyl in 7.5 Teilen Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.52 bei gewöhnlicher Temperatur. In beiden Fällen wurde die Reaktionsflüssigkeit samt Niederschlag in Wasser eingetragen, das Ausgeschiedene nach gründlichem Auswaschen mit Wasser einmal aus Eisessig umkrystallisiert und bei 140° getrocknet.

0.1644 g Sbst.: 7.2 ccm N (16°, 737 mm).

$C_{30}H_{16}O_8N_2$. Ber. N 5.26. Gef. N 5.02.

Die Verbindung ist schwer löslich in siedendem Eisessig und Xylol, leicht in Nitrobenzol und krystallisiert beim Erkalten in mikroskopischen gelben Nadeln. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich schwer mit gelber Farbe.

Diamido-2.2'-dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl.

5 g gefälltes Dinitrodimehyldianthrachinonyl werden mit 100 g Wasser, einer durch Sättigen von 50 g 25-prozentiger Natronlauge mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Sulfhydratlösung und 50 g 25-pro-

¹⁾ Scholl, diese Berichte **40**, 1696 [1907]. Nach einer neueren Patentanmeldung der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D.R.-P. Nr. 215006 vom 11. Dezember 1908) erhält man Dianthrachinonyle auch, indem man Diazoverbindungen der Anthrachinonreihe in wäßriger Lösung oder Suspension bei Abwesenheit von Halogenwasserstoffsäuren oder deren Salzen oder in Gegenwart von so geringen Mengen derselben, daß die Bildung von Halogenanthrachinonen ganz oder tunlichst vermieden wird, mit Kupferchlorür oder -bromür behandelt.

Für die folgenden Versuche wurde das Rohprodukt, zweckmäßiger als nach den früheren Angaben, zur Entfernung beigemengten Methylanthrachinons mit siedendem Eisessig ausgezogen und aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert.

zentiger Natronlauge 1—2 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers an der Turbine zum Sieden erhitzt, wobei die Farbe von gelb über grün nach rot umschlägt. Der bis zur Farblosigkeit des Filtrates mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wird nach dem Trocknen (4.1g) aus siedendem Nitrobenzol oder mit geringerem Verluste, aber auf Kosten der Ausbildung schönerer Krystalle aus einer Nitrobenzol-Eisessig-Mischung umkrystallisiert. Für die Analyse wurde bei 175° getrocknet.

0.1729 g Sbst.: 9.6 ccm N (19°, 726 mm).

$C_{30}H_{20}O_4N_2$. Ber. N 5.94. Gef. N 6.20.

Die Verbindung bildet dunkelrote, mikroskopische, anscheinend oktaedrische Krystalle, schwer löslich in siedendem Eisessig und Xylol, leicht in Nitrobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit brauner Farbe. Mit alkoholischem Kali bei 145° nach dem Verfahren der Pyranthron-Darstellung (siehe unten) behandelt, gibt sie einen dunkelbraunen Küpenfarbstoff, wahrscheinlich Diamido-pyranthron, dessen alkalische Hydrosulfitküpe auf angebeizter Baumwolle violette Färbungen erzeugt, die an der Luft in dunkelbraun übergehen.

Kondensation des 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyls zu Pyranthron.

Die Kondensation erfolgt u. a. durch

1. Halbstündiges Erhitzen des Dimethyldianthrachinonyls für sich auf 350—380°¹⁾.

2. Viertelstündiges Verschmelzen mit 30 Teilen Chlorzink bei etwa 280°.

3. Halbstündiges Schmelzen mit 15 Teilen Ätzkali und 1 Teil wasserfreiem Natriumacetat bei 240°. Da sich aber hierbei Pyranthron unter Abnahme des Kohlenstoffgehalts langsam weiter verändert, benutzt man zur Kondensation zweckmäßig äthylalkoholisches Kali, das schon wenig oberhalb 100° kondensierend wirkt, und verfährt z. B. folgendermaßen:

15 g Dimethyldianthrachinonyl werden mit 225 g gepulvertem Ätzkali und 255 g gewöhnlichem Äthylalkohol 2 Stunden im Ölbad von 140—145° am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt.

Da das alkoholische Kali nicht nur kondensierend, sondern zugleich reduzierend wirkt, erhält man das Pyranthron in Form einer Hydroverbindung als schwarzroten Niederschlag in purpurroter Lösung.

¹⁾ Nach einer neueren Patentanmeldung der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. Nr. 212019 vom 31. Juli 1908) genügt schon Erhitzen mit Wasser (mit oder ohne Zusatz von Ammoniak oder Salzen) auf 230—250°.

Der Kolbeninhalt wird mit $1\frac{1}{2}$ l Wasser verdünnt und durch die zum Sieden erhitzte purpurrote Flüssigkeit Luft eingeblasen, bis sie entfärbt und der Niederschlag braun bis orangefarben geworden ist und seine Farbe nicht mehr verändert¹⁾. Es wird zum leichteren Filtrieren schwach sauer gemacht, filtriert, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und bei 200—210° getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt ist nahezu rein, die Ausbeute quantitativ. Kleine Mengen von Verunreinigungen lassen sich durch einstündiges Auskochen des Rohprodukts mit 100 Teilen *m*-Xylol entfernen.

Das nach einer dieser Methoden erhaltene Pyranthron ist ein braunes Pulver, unlöslich in den gebräuchlichen, tiefsiedenden Mitteln, schwer löslich mit gelber Farbe in siedendem Nitrobenzol (1 Tl. in etwa 850 Tln.). Aus letzterem krystallisiert es beim Erkalten fast quantitativ in rotbraunen Nadeln mit schwach stahlblauem Glanze. Für die Analyse wurden diese bei 210° getrocknet.

0.1493 g Sbst.: 0.4853 g CO₂, 0.0489 g H₂O. — 0.1344 g Sbst.: 0.4370 g CO₂, 0.0433 g H₂O.

C₃₀H₁₄O₂. Ber. C 88.67, H 3.45.

Gef. » 88.65, 88.68, » 3.64, 3.58.

Pyranthron verkohlt bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe, die mit wenig Wasser in rotviolett übergeht. Durch schmelzendes Ätzkali wird es, wie aus dem abnehmenden Kohlenstoffgehalt zu schließen ist, wahrscheinlich zunächst unter Hydroxylierung, langsam oxydiert. Die Schmelze löst sich z. T. mit purpurroter Farbe in Wasser, enthält also eine dem oxydierten Anteile entsprechende Menge hydrierten Pyranthrons, das durch Luftsauerstoff rasch wieder in Pyranthron verwandelt wird.

Mit alkalischen Reduktionsmitteln, z. B. Erwärmen mit verdünnter Natronlauge und Natriumhydrosulfit, gibt Pyranthron sofort eine purpurrote küpenartige Lösung, die an der Luft alsbald — war das Hydrosulfit in großem Überschuß, erst nach längerer Zeit — wieder den Farbstoff ausscheidet und sich in hervorragender Weise zum Färben und Drucken der pflanzlichen Faser eignet. Sie erzeugt auf ungebeizter Baumwolle leuchtend purpurrote Färbungen, die nach dem Auswaschen mit Wasser an der Luft in leuchtendes Orangerot übergehen. Beim Drucken verfährt man ähnlich wie bei Indanthren in der Weise, daß man entweder mit oder ohne Reduktionsmittel unter

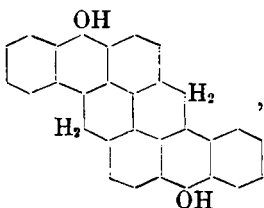
¹⁾ Bei Verwendung von konzentriertem methylalkoholischem Kali tritt leicht Überreduktion ein, und es mengt sich infolgedessen eine braune Verbindung bei, die durch Luftsauerstoff nicht mehr zu Pyranthron zurückoxydiert wird, anscheinend dagegen durch heißes Bromwasser.

Zusatz von Alkalien druckt und hierauf dämpft, wobei im ersten Falle die Faser selbst als Reduktionsmittel dient, wie beim Alkalidruck des Indigos, oder daß man mit einem Reduktionsmittel ohne Zusatz von Alkali druckt und durch nachträgliches Passierenlassen durch Alkalilauge die Fixierung bewirkt. Die Färbungen mit Pyranthron sind in jeder Hinsicht von unerreichter Echtheit.

Di-[p-Brombenzoyl]-tetrahydropyranthron.

(Bearbeitet mit Julius Potschiwauscheg.)

Während bekanntlich Indanthren und Flavanthren mit alkalischem Natriumhydrosulfit ein jedes zunächst eine blaue, die entsprechende Dihydroverbindung enthaltende Küpenlösung geben, bei längerer Einwirkung unter geeigneten Bedingungen dagegen eine gelbbraune Küpe, welche die Tetrahydroverbindung enthält, wird die purpurrote Farbe der Pyranthronküpe auch bei lang andauerndem Erhitzen mit überschüssigem alkalischem Hydrosulfit im Wasserstoffstrome nicht verändert. Man darf daraus schließen, daß Pyranthron beim Erwärmen mit alkalischem Hydrosulfit sofort in Tetrahydro-pyranthron,



übergeht, welches als Natriumsalz in der purpurroten Küpe enthalten ist. Diese Tetrahydroverbindung haben wir nicht isoliert, dagegen eine Brombenzoylverbindung davon, die der Voraussetzung entsprechend zwei Brombenzoylreste enthält.

Man erhitzt zu dem Zwecke 0.5 g aus Nitrobenzol krystallisierten Pyranthrons mit 92 g Wasser, 5 g Ätznatron und 2 g wasserfreiem Natriumhydrosulfit eine Stunde bei 70° im Wasserstoffstrome in einem mit Scheidetrichter versehenen Kolben, läßt erkalten und — immer im Wasserstoffstrome — aus dem Scheidetrichter eine ätherische Lösung von *p*-Brombenzoylchlorid unter Umschütteln langsam so lange hinzutropfen, bis die purpurrote Lösung entfärbt ist. Der Kolben wird nun geöffnet, der braune Niederschlag auf dem Filter gesammelt, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen, und zur Entfernung kleiner Mengen beigemengten Pyranthrons wiederholt mit heißer, alkalischer Hydrosulfitlösung ausgezogen, bis keine rote Lösung mehr entsteht. Beim Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol erhält man die

Verbindung in gelben mikroskopischen Nadeln, die bei 360° noch nicht schmelzen. Für die Analyse wurden sie bei 220° getrocknet.

0.1079 g Sbst.: 0.2688 g CO₂, 0.0324 g H₂O. — 0.1034 g Sbst.: 0.0502 g AgBr.

C₄₄H₂₄O₄Br₂. Ber. C 68.04, H 3.09, Br 20.62.

Gef. » 67.94, » 3.35, » 20.66.

Die Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braunvioletter Farbe, die beim Erhitzen in violettstichiges Blau, bei Zusatz von konzentrierter Salpetersäure in braunstichiges Dunkelrot übergeht.

Durch Bromieren, z. B. achtstündiges Erhitzen mit 10 Tln. trockenem Brom im Einschmelzrohr auf 100° wird Pyranthron in ein Bromderivat verwandelt, das eine violette Küpe gibt und rotstichigere Färbungen liefert als Pyranthron¹⁾. Von dieser Farbvertiefung kann man sich auch leicht überzeugen, indem man einen mit Pyranthron gefärbten Baumwollstreifen 1—2 Minuten mit starkem Bromwasser nahe zum Sieden erhitzt.

Durch Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.52 wird Pyranthron schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht nitriert und, wie aus der teilweisen Löslichkeit des Produkts in Natronlauge zu schließen ist, zugleich hydroxyliert. Die orangegelben bis hellbraunen Produkte erzeugen aus alkalischer Hydrosulfitküpe auf ungebeizter Baumwolle violette Färbungen, die an der Luft in grünblau bis graublau (wahrscheinlich Amidooxypyranthron^e) übergehen.

Pyranthron.

1 g Pyranthron wird mit 8 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.7 und 0.2 g rotem Phosphor 7 Stunden auf 165—175° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit Wasser verdünnt, freies Jod durch Zusatz von schwelliger Säure reduziert, dann filtriert und der gegen heiße, alkalische Hydrosulfitlösung nicht mehr veränderliche, gelbgrüne Rückstand durch zweimaliges Umkrystallisieren aus je 100 Tln. siedendem *m*-Xylol gereinigt. Durch rasche Krystallisation erhält man die Verbindung in braunen, feinen Nadeln, durch langsame Krystallisation in gelbgrünen, kurzen Prismen von grüner Fluoreszenz. Für die Analyse wurde sie bei 130° getrocknet.

0.1262 g Sbst.: 0.4399 g CO₂, 0.0585 g H₂O.

C₃₀H₁₈. Ber. C 95.24, H 4.76.

Gef. » 95.06, » 5.15.

Pyranthron schmilzt erst beträchtlich oberhalb 360° zu einer orangeroten Flüssigkeit, die einen orangeroten Dampf entwickelt. In siedendem Xylol löst es sich verhältnismäßig leicht gelb mit grüner Fluoreszenz, sehr leicht ohne Fluoreszenz in siedendem Nitrobenzol,

¹⁾ Vergl. auch D. R.-P. 218162 der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

in kalter konzentrierter Schwefelsäure schwer mit violettblauer Farbe, die beim Erwärmen in reines Blau übergeht, wahrscheinlich in Folge von Oxydation des Pyranthrens zu Pyranthron.

II. 4,4'-Dimethyl-pyranthron.

Als Ausgangsmaterial für diese Synthese diente das 1,3-Dimethylantrachinon. Die für dessen Darstellung nötige, zuerst von F. Meyer¹⁾ im Graebeschen Laboratorium gewonnene *m*-Xylöyl-*o*-benzoesäure haben wir im wesentlichen nach der allgemeinen Vorschrift von Elbs²⁾ dargestellt, mit der Abänderung, daß wir das Phthalsäureanhydrid (200 g) in siedendem *m*-Xylol (220 g) auflösten, durch Hinzufügen von Ligroin (300 g) vom Sdp. 80—100° in feiner Form wieder ausfällten und zu diesem im Anschütz-Kolben am Rückflußkühler siedenden Gemische das fein gepulverte Aluminiumchlorid (200 g) allmählich zugaben, wodurch ein Einschließen unveränderten Aluminiumchlorids durch das harzige Reaktionsprodukt möglichst vermieden wurde. Die Kondensation zum 1,3-Dimethylantrachinon führten wir nach den Angaben von Elbs (l. c. S. 13) aus und krystallisierten das Produkt aus einer Xylol-Alkohol-Mischung um.

4-Nitro-1,3-dimethyl-anthrachinon.

Sowohl bei der Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.52 für sich allein als auch der berechneten Menge Salpeter in konzentrierter Schwefelsäure auf 1,3-Dimethylantrachinon bei gewöhnlicher Temperatur enthält das Reaktionsprodukt neben Mononitroverbindung und nicht nitriertem Ausgangsprodukte viel Dinitroverbindung. Zu reinem Mononitrodimethylantrachinon gelangt man auf folgendem, in Bezug auf die Konzentration der Salpetersäure genau einzuhaltendem Wege.

20 g Dimethylantrachinon werden mit 250 g Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.37 10 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Substanz schmilzt zunächst zusammen, und es entsteht allmählich eine klare Lösung, aus der bei weiterem Kochen das Reaktionsprodukt zum Teil auskrystallisiert. Beim Erkalten scheidet es sich fast vollständig in hellgelben Krystallnadeln aus (Ausbeute 18.4 g). Diese werden zweimal aus siedendem Eisessig umkrystallisiert und bei 125° getrocknet.

0.2188 g Sbst.: 9.8 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{16}H_{11}O_4N$. Ber. N 4.98. Gef. N 5.09.

¹⁾ Diese Berichte 15, 637 [1882].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 41, 2 [1890].

Nach fünfmaligem Umkrystallisieren liegt der Schmelzpunkt scharf bei 234°. Die hellgelben Krystalle färben sich im zerstreuten Tageslicht langsam, im direkten Sonnenlicht rasch orangegelb.

2.4-Dinitro-1.3-dimethyl-anthrachinon.

Entsteht beim Eintragen von Dimethylanthrachinon (20 g) in rauchende Salpetersäure (200 g) vom spez. Gewicht 1.52 und 10-stündigem Verweilen der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur. Nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig war die Dinitroverbindung rein und schmolz bei 283–285°. Sie ist von hellerer Farbe als die Mononitroverbindung.

0.1759 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{16}H_{10}O_6N_2$. Ber. N 8.59. Gef. N 8.92.

4-Amido-1.3-dimethyl-anthrachinon.

5 g feinst gepulvertes, noch besser gefälltes, 4-Nitro-1.3-dimethyl-anthrachinon werden mit 100 g Wasser, 16 g einer durch Sättigen von 25-prozentiger Natronlauge mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Natriumsulphydratlösung und 16 g 25-prozentiger Natronlauge an der Turbine $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt.

Der Niederschlag liefert durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig rote Nadeln vom Schmp. 235–236°.

0.1438 g Sbst.: 7.2 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N$. Ber. N 5.58. Gef. N 5.76.

2.4-Diamido-1.3-dimethylanthrachinon.

Aus 2.4-Dinitro-1.3-dimethylanthrachinon durch Reduktion mit Natriumsulfid wie bei der Monamidoverbindung.

Die zweimal aus Eisessig krystallisierte Verbindung ist dunkelrot und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 230°.

0.1666 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 10.52. Gef. N 10.00.

4-Jod-1.3-dimethyl-anthrachinon.

5 g 4-Amido-1.3-dimethylanthrachinon werden in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und an der Turbine, unter gelinder Kühlung, mit Nitrose in üblicher Weise bis zur Endreaktion diazotiert, die Lösung dann in 400 g Eis und Wasser eingetragen und die nach dem Abfiltrieren von geringen Mengen brauner Flocken erhaltene klare Diazoniumsulfatlösung mit 5 g Jodkalium in 20 g Wasser zersetzt. Es entsteht sofort ein dunkler Niederschlag. Nach dreistündigem Stehen und Zusatz von etwas Natriumbisulfatlösung wurde die Flüssig-

keit durch Einleiten von Dampf zum Sieden erhitzt und von dem Niederschlage heiß abfiltriert. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 5.4 g. Die durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigte Verbindung zeigt den Schmp. 118—119°.

0.2403 g Sbst.: 0.1520 g AgJ.

$C_{16}H_{11}O_2J$. Ber. J 35.08. Gef. J 34.18.

2.4.2'.4'-Tetramethyl-1.1'-dianthrachinonyl.

Das einmal aus Eisessig umkrystallisierte Joddimethylantrachinon wird in Portionen von 8 g mit je 6.5 g Ullmannschem Kupferpulver zweckmäßig im Kohlendioxydstrome in einem Bade auf 210° erwärmt. Die Temperatur steigt bei diesem Punkte rasch bis etwa 245°, um alsbald wieder zu sinken, und wird dann künstlich noch 10 Minuten bei 250° gehalten. Die erkaltete Schmelze wird zur Entfernung leicht löslicher, rot färbender Verunreinigungen in fein gepulvertem Zustande mit siedendem Äther ausgezogen und der Rückstand erschöpfend mit siedendem Benzol extrahiert, welches das gewünschte Produkt in Lösung nimmt. Aus der stark konzentrierten, gelbbraunen Benzollösung krystallisiert das Tetramethyldianthrachinonyl im Verlaufe von 24 Stunden in gelben Krystallnadeln. Nochmals aus Benzol umkrystallisiert, hat die Verbindung den Schmp. 296—298°. Die Ausbeute an so gereinigter Substanz beträgt 35 % der Theorie. Für die Analyse wurde bei 150° getrocknet.

0.1443 g Sbst.: 0.4296 g CO_2 , 0.0657 g H_2O .

$C_{32}H_{22}O_4$. Ber. C 81.70, H 4.68.

Gef. » 81.16, » 5.06.

4.4'-Dimethylpyr-anthron.

3 g Tetramethyldianthrachinonyl werden mit 90 g einer bis zum Sdp. 135° konzentrierten Lösung von Ätzkali in Äthylalkohol 3 Stdn. im Ölbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierauf wird mit $\frac{1}{2}$ l Wasser verdünnt und in die heiße Flüssigkeit so lange Luft eingeblasen, bis dieselbe farblos geworden ist, und der Niederschlag eine orangerote Farbe angenommen hat. Nach dem Ansäuern wird filtriert und der Farbstoff aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Ausbeute 2.5 g.

0.1101 g Sbst.: 0.3553 g CO_2 , 0.0452 g H_2O .

$C_{32}H_{18}O_2$. Ber. C 88.48, H 4.11.

Gef. » 88.02, » 4.56.

Dimethylpyranthron bildet orangerote Krystallnadeln. Mit alkalischer Hydrosulfitlösung erwärmt, liefert es eine purpurrote Küpe, die auf ungebeizter Baumwolle purpurrote Färbungen erzeugt, die an

der Luft in schönes goldgelb, bei folgendem kurzem Behandeln mit heißem Bromwasser in orangegelb übergehen.

4,4'-Dimethyl-pyranthren.

(Bearbeitet mit Julius Potschiwauscheg.)

Entsteht durch 7-stündiges Erhitzen von 1 g Dimethylpyranthron mit 11 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.7 und 0.22 g rotem Phosphor auf 165—175°.

Der mit Wasser und schwelliger Säure ausgewaschene und getrocknete Rückstand krystallisiert aus *m*-Xylol in braunen Nadeln. Für die Analyse wurden diese bei 130° getrocknet.

0.0511 g Sbst.: 0.1774 g CO₂, 0.0258 g H₂O.

C₃₂H₂₂. Ber. C 94.58, H 5.42.

Gef. » 94.68, » 5.64.

Dimethylpyranthren löst sich verhältnismäßig leicht in siedendem *m*-Xylol gelb mit leuchtend grüner Fluoreszenz, in konzentrierter kalter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Erwärmen in blau übergeht.

Graz, Dezember 1909.

50. S. Gabriel: Über ζ-Aminoketone. II.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Im Gegensatz zu den γ- und δ-Aminoketonen NH₂·(CH₂)₃·CO·R resp. NH₂·(CH₂)₄·CO·R, welche weder frei noch in Form von Salzen bekannt sind, sondern unter Verlust von 1 Mol. Wasser in

Pyrroline, NH·CH₂·CH₂·CH:C·R

resp. Tetrahydropyridine, NH·CH₂·CH₂·CH₂·CH:C·R

übergehen, liefern ε-Aminoketone, NH₂·(CH₂)₅·CO·R, wohl charakterisierte Salze und werden aus ihnen durch Alkali unverändert abgeschieden.

Allerdings machte sich bei den ε-Aminoketonen¹⁾ ein Unterschied im Verhalten bemerkbar, je nachdem als Radikal R eine Methyl- oder eine Phenylgruppe fungiert; nur im ersteren Fall war, wie die Untersuchung des Pikrats zeigte, außer dem Salz des ε-Aminoketons auch

¹⁾ Diese Berichte 42, 1249, 1259 [1909].