

80. Roland Scholl, Kurt Liese, Karl Michelson und
Ernst Grunewald:

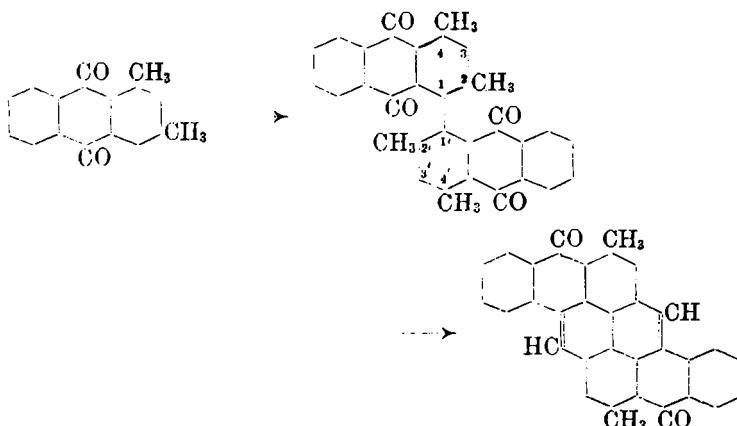
Eine neue Synthese des 4,4'-Dimethyl-pyranthrone.

(XIV. Mitteilung über Küpenfarbstoffe der Anthracen-Reihe¹⁾).

[Aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 7. Februar 1910.)

Bei der vor kurzem¹⁾ mitgeteilten Synthese des Dimethylpyranthrone ist ausgegangen worden vom *m*-Xylol bzw. dem sich von diesem durch Angliederung des Phthaloylrestes ableitenden 1,3-Dimethylanthrachinon. Zwei Dimethylanthrachinonreste wurden auf üblichem Wege durch Vermittlung der Nitro- und Aminoverbindung mit einander verknüpft zum 2,4,2',4'-Tetramethyl-1,1'-dianthrachinonyl, das sich dann leicht zu 4,4'-Dimethylpyrantron kondensieren ließ:



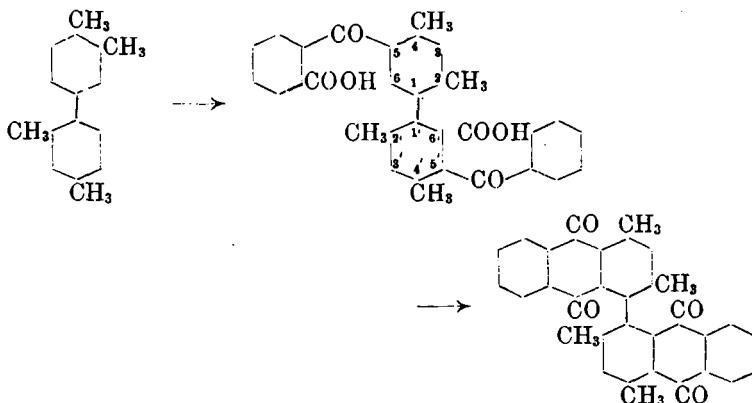
Bei der neuen Synthese haben wir mit Erfolg den Versuch gemacht, in der Reihenfolge der zum Tetramethyldianthrachinonyl führenden Reaktionsphasen die Angliederung der Phthaloylreste und die Verknüpfung der Xylylkerne mit einander zu vertauschen. Wieder ausgehend vom *m*-Xylol bzw. dem *as.* *m*-Xylylidin, verknüpften wir zunächst die beiden Xylylreste zum 2,4,2',4'-Tetramethyl-1,1'-diphenyl (*as.* Di-*m*-xylyl) und ließen dann auf dieses Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid einwirken.

Mehr als einen Phthalsäurerest mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion in Benzolkohlenwasserstoffe einzuführen, war bisher nicht gelungen. Auch Diphenyl wird, selbst unter kräftigen Reaktionsbe-

¹⁾ XIII. Mitteilung: diese Berichte 43, 346 [1910].

dingungen, nicht weiter als in Diphenyl-monophthaloylsäure verwandelt¹). Beim Dixylyl indessen durfte man, als Folge der bekannten reaktionserleichternden Wirkung der Methyle, den Eintritt eines Phthaloylerestes in jeden der beiden Kerne erwarten.

In der Tat entstehen bei oben genannter Reaktion verschiedene Dixylyl-diphthaloylsäuren, darunter auch eine, die sich zu 2.4.2'.4'-Tetramethyl-1.1'-dianthrachinonyl kondensieren läßt, also 2.4.2'.4'-Tetramethyl-1.1'-diphenyl-5.5'-diphthaloylsäure darstellt:



Die neue Synthese führt also zur nämlichen Vorstufe des Farbstoffs wie die frühere, steht aber hinsichtlich der Ausbeute wegen der beträchtlichen Bildung von Nebenprodukten hinter ihr zurück.

Einwirkung von Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf 2.4.2'.4'-Tetramethyl-1.1'-diphenyl (as. Di-m-xylyl).

Das as. Di-m-xylyl haben wir uns nach Fr. Ullmann²) aus as. Jod-m-xylool (aus technischem m-Xyldin) durch Erhitzen mit Kupferpulver dargestellt, wobei wir zweckmäßig fanden, das Gemisch im Eisenmantel eines Ullmann-Ofens 3 Stunden auf 300° zu erhitzen. Die Reaktionsmasse wird mit Äther ausgezogen und das nach dem Vertreiben des Äthers zurückbleibende Öl am besten in der Weise auf reines Dixylyl verarbeitet, daß man es im Vakuum destilliert und den bei 150—185° (15 mm) übergehenden Anteil nach Verdünnen mit dem gleichen Volumen Alkohol in eine Eis-Kochsalz-

¹⁾ Elbs, Journ. f. prakt. Chem. [2] 41, 147 [1890]; Kaiser, Ann. d. Chem. 257, 96 [1890].

²⁾ Ann. d. Chem. 332, 38 [1904].

Kältemischung stellt. Das Dixylyl scheidet sich alsbald in farblosen Krystallen aus, die unter möglichster Beibehaltung der tiefen Temperatur durch Absaugen von der Mutterlauge zu trennen sind. Die Ausbeute an krystallinischem Produkt (Schmp. 41°) beträgt, auf das in Reaktion getretene Jodxylyl berechnet, etwa 60 % der Theorie.

12 g *as.* Di-*m*-xylyl (1 Mol.) in 120 g Schwefelkohlenstoff wurden mit 24 g Phthalsäureanhydrid (2 Mol. = 16.92 g) und portionenweise mit 42 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und das Ganze unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis nach einigen Stunden kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Der Schwefelkohlenstoff wurde von dem am Boden sitzenden, braunroten Harz abgegossen, dieses mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen und sodann zur Zersetzung der Aluminiumdoppelverbindungen mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt. Die gebildeten, als gelbes Harz an den Wandungen festsitzenden Phthaloylsäuren wurden mit Wasser abgewaschen, in heißer, verdünnter Sodalösung aufgenommen und nach dem Abfiltrieren von etwas Tonerdehydrat durch verdünnte Salzsäure in der Kälte wieder ausgefällt. Der amorphe Niederschlag wird zur Entfernung von beigemengter Phthalsäure einige Stunden mit 5 l, d. i. so viel kaltem Wasser turbiniert, als hingereicht hätte, um die ganze angewandte Menge Phthalsäureanhydrid in Lösung zu bringen¹⁾. Die zurückbleibenden Phthaloylsäuren müssen zur Entfernung hartnäckig anhaftender, flüchtiger Anhängsel auf 170° erhitzt werden, wobei sie zu einem braunen, beim Erkalten glasig erstarrenden Harz zusammenschmelzen.

Dieses Harz besteht aus einem Gemenge wenigstens dreier Säuren, die auf folgendem Wege getrennt werden können: Das gepulverte Harz wird mit viel kaltem Benzol digeriert. Dabei bleibt etwa $\frac{1}{4}$ ungelöst, während die übrigen $\frac{3}{4}$ fast spielend in Lösung gehen. Die große Verdünnung mit Benzol ist erforderlich, weil eine konzentrierte, benzolische Lösung des leicht löslichen Teils auf den in reinem Benzol so gut wie unlöslichen Anteil lösend einwirkt.

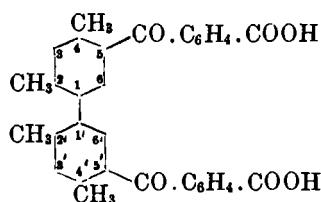
Das ungelöste Viertel geht in siedendem Chloroform bis auf einen geringen Bruchteil, bestehend aus einer in allen tief siedenden Mitteln so gut wie unlöslichen Verbindung (B) in Lösung und wird durch Abdampfen des Chloroforms in reinerer Form zurückgewonnen (A).

Die Benzollösung der übrigen drei Viertel wird auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand zuerst mit Äther, dann mit kaltem Chloroform umgelöst, wobei in der Regel beidemal noch kleine Mengen der Mischung von A und B ungelöst zurückbleiben. Der

¹⁾ 100 Teile Wasser von 14° lösen 0.54 Teile Phthalsäure (Beilsteins Handb. d. Chem., 3. Aufl., II, 1792).

sowohl in Benzol, als auch in Äther und Chloroform leicht lösliche Anteil (C) bildet seiner Menge nach das Hauptprodukt der Reaktion (etwa 70 %).

A. 2.4.2'.4'-Tetramethyl-1.1'-diphenyl-5.5'-diphthaloylsäure,



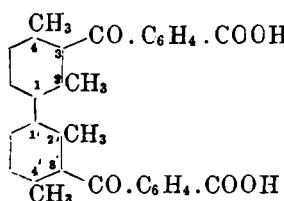
Der Anteil A ist außer in Benzol unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und Aceton, schwerer in Chloroform und läßt sich außer durch Umkrystallisieren aus Chloroform gut reinigen, indem man seine heiße, konzentrierte Essigesterlösung mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung oder seine Suspension in heißem Benzol mit Aceton bis zur eben eintretenden Lösung versetzt und erkalten läßt, wobei er sich in farblosen Krystallen ausscheidet. Nach wiederholtem Umkrystallisieren erhält man ihn so in prismatischen Nadeln vom Schmp. 242°, die für die Analyse bei 170° getrocknet wurden.

0.1117 g Sbst.: 0.3098 g CO₂, 0.0523 g H₂O. — 0.1159 g Sbst.: 0.3212 g CO₂, 0.0566 g H₂O.

C₃₂H₂₆O₆. Ber. C 75.86, H 5.18.
Gef. » 75.64, 75.58, » 5.24, 5.46.

Die Konstitution der Säure als 2.4.2'.4'-Tetramethyl-1.1'-diphenyl-5.5'-diphthaloylsäure ergibt sich aus der unten mitgeteilten Tatsache, daß sie mittels konzentrierter Schwefelsäure leicht zu dem bekannten 2.4.2'.4'-Tetramethyl-1.1'-dianthrachinonyl kondensiert werden kann.

B. 2.4.2'.4'-Tetramethyl-1.1'-diphenyl-3.3'-diphthaloylsäure,



Das Produkt B ist auch in der Hitze so gut wie unlöslich in den gebräuchlichen, tiefer siedenden, organischen Mitteln, kann dagegen aus viel siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert werden und zeigt dann den Schmp. 320°. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotbraun und wird beim Erhitzen schmutzigbraun. Für die Analyse wurde es bei 170° getrocknet.

0.1695 g Sbst.: 0.4670 g CO₂, 0.0886 g H₂O.

C₃₂H₂₆O₆. Ber. C 75.86, H 5.18.

Gef. » 76.04, » 5.92.

Diese Verbindung hat somit gleichfalls die Zusammensetzung einer Difylyldiphthaloylsäure. Bei einstündigem Erhitzen mit 20 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf 80° wird sie, ohne Kondensation zu einem Anthrachinonderivat, in eine aus heißem Alkohol krystallisierbare *Disulfosäure* verwandelt:

0.0427 g Sbst.: 0.0313 g BaSO₄.

C₃₂H₂₆O₁₂S₂. Ber. S 9.64. Gef. S 10.06.

Diese bildet ein in verdünnter Natronlauge unlösliches Natriumsalz.

Aus dem Umstände, daß die Diphthaloylsäure mit konzentrierter Schwefelsäure kein Anthrachinonderivat bildet, ist zu schließen, daß die Phthalsäurereste zwischen die Methyle in die Stellungen 3.3'- eingetreten sind. Die freien *o,p*-Stellungen (5.5') zu den Methylen werden dann offenbar bei der Sulfurierung durch die Sulfogruppen eingenommen. Die Annahme, daß es sich um eine 2.4.2'.4'-Tetramethyl-1.1'-diphenyl-3.3'-diphthaloylsäure handelt, steht also auch mit der leicht erfolgenden Bildung der Disulfosäure in bestem Einklang.

C. 2.4.2'.4'-Tetramethyl-5.5'-phthaloyl-1.1'-diphenyl-3-monophthaloylsäure.

Der in Benzol lösliche, von den Säuren A und B befreite Anteil C ist unlöslich in Ligroin, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Mitteln, scheidet sich aber aus allen Lösungen als Harz aus und konnte nicht in krystallischer Form erhalten werden. Er ist unlöslich in konzentriertem, leicht löslich in verdünntem kaltem Natron und scheidet sich aus dieser kolloidalen Lösung beim Erhitzen als Natriumsalz in Form von harzigen Flocken aus. Die bei 170° getrocknete Säure schmilzt nach vorherigem Sintern bei 92—94°. Sie ist aber offenbar noch nicht rein, denn durch fraktioniertes Fällen aus alkalischer Lösung durch Salzsäure konnten Grenzfractionen erhalten werden, die zwar nur wenig verschiedene Analysenzahlen gaben, deren Schmelzpunkte aber unscharf, der einen unter 90°, der anderen über 100° lagen.

Zur weiteren Reinigung wurde daher das Produkt zunächst einige Male aus alkalischer Lösung durch konzentrierte Kochsalzlösung ausgeschieden, wobei es sich als harziges Natriumsalz bald zu Boden setzte, von dem die Mutterlauge leicht abgegossen werden konnte; dann wurde es noch mehrmals aus verdünnter Natronlauge durch Salzsäure umgefällt. Der mit Wasser gut gewaschene Niederschlag wurde für die Analyse bei 150° getrocknet.

0.2867 g Sbst.: 0.8234 g CO₂, 0.1548 g H₂O. — 0.2567 g Sbst.: 0.7361 g CO₂, 0.1343 g H₂O.

C₃₂H₂₄O₅. Ber. C 78.66, H 4.95.

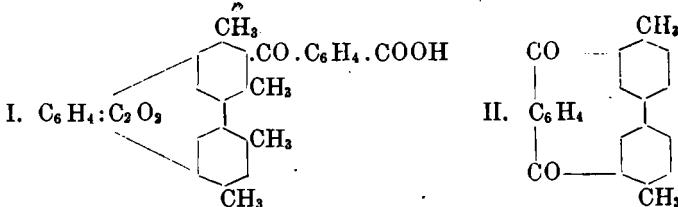
Gef. » 78.33, 78.21, » 5.99, 5.81.

Über die Konstitution der Säure ist Folgendes zu sagen: Nach der Formel C₃₂H₂₄O₅ enthält sie 1 Mol. Wasser weniger als die Difylyldiphthaloylsäure. Es muß also eine Phthaloylsäuregruppe .CO.C₆H₄.COOH durch Kondensation in die zweifach mit Kohlenstoff verbundene Phthaloylgruppe .CO.C₆H₄.CO. oder die Phthalidgruppe

C:
C₆H₄  O übergegangen sein; die Formel ist aufzulösen in:



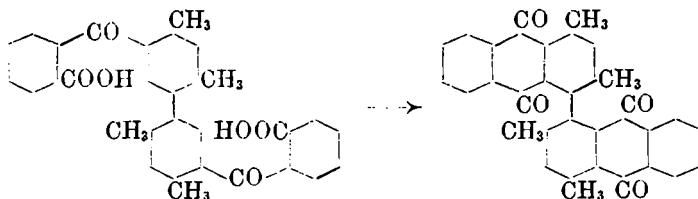
Da die Säure farblos ist und mit alkalischem Natriumhydrosulfit keine gefärbte Lösung gibt, also keinen Anthrachinonkomplex enthält, ist anzunehmen, daß der Rest :C₂O₂:C₆H₄ in beide Benzolkerne des Difylyls eingegriffen hat. Hierfür kommen in erster Linie die *o*,*p*-Stellungen (5,5') zu den Methylen in Frage. Die Phthaloylsäuregruppe .CO.C₆H₄.COOH steht dann wahrscheinlich zwischen den Methylen eines der beiden Xylolkerne, eine Annahme, die in Übereinstimmung steht mit der Tatsache, daß die Säure durch einstündiges Erhitzen mit 20 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf 120° nicht zu einem Anthrachinonderivat kondensiert wird. Die dunkelrote Lösungsfarbe geht dabei in dunkelrotbraun über, erst oberhalb 200° in braunviolet. Über die weitere Auflösung des Restes C₆H₄:C₂O₂: in der so abgeleiteten Formel (I) ist noch keine endgültige Entscheidung getroffen.



Es ist aber wahrscheinlich, daß es sich hier um die Phthaloylgruppe .CO.C₆H₄.CO. handelt. Diese Annahme wird durch die demnächst mitzuteilende Tatsache gestützt, daß *p*-Ditolyl leicht in eine Verbindung verwandelt werden kann, der nach ihren Eigenschaften die Formel eines Phthaloyl-*p*-ditolyls der Formel II zukommt¹⁾.

¹⁾ Chr. Seer, Inaug.-Dissert. Karlsruhe 1908.

Überführung der 2.4.2'.4'-Tetramethyl-1.1'-diphenyl-5.5'-diphthaloylsäure (Dixylyldiphthaloylsäure A) in 2.4.2'.4'-Tetramethyl-1.1'-dianthrachinonyl,



2 g der Dixylyldiphthaloylsäure A wurden mit 12 g konzentrierter Schwefelsäure im Ölbad 6 Stunden auf 100° erhitzt, die Lösung in Eiswasser eingetragen, der Niederschlag nach dem Filtrieren getrocknet und durch Auflösen in Chloroform und Eindunsten der Lösung in krystallinische Form übergeführt. Die noch beigemengte unveränderte Carbonsäure lässt sich nun leicht durch Auskochen mit Soda entfernen, was bei Verwendung des amorphen Rohproduktes nicht möglich ist, da dessen alkalische Suspension die Poren verstopft. Durch Umkristallisieren aus Benzol wird der Rückstand in analysenreiner Form erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 295°. Ausbeute 1 g.

0.1148 g Sbst.: 0.3425 g CO₂, 0.0513 g H₂O.

C₃₂H₂₂O₄. Ber. C 81.67, H 4.72.
Gef. » 81.37, » 5.00.

Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem von Scholl und Mansfeld¹⁾ beschriebenen 2.4.2'.4'-Tetramethyl-1.1'-dianthrachinonyl. Sie ließ sich nach früher mitgeteilter Vorschrift (l. c.) überführen in das aus Nitrobenzol in schönen Nadeln krystallisierende 4.4'-Dimethylpyranthron. ●

0.0688 g Sbst.: 0.2219 g CO₂, 0.0287 g H₂O.

C₃₂H₁₈O₂. Ber. C 88.45, H 4.18.
Gef. » 87.96, » 4.67.

Der Farbstoff gab, mit alkalischem Natriumhydrosulfit erwärmt, eine purpurrote Küpe, die ungebeizte Baumwolle purpurrot färbte. An der Luft ging die Färbung in Gelb über. Es sind das die charakteristischen Eigenschaften des 4.4'-Dimethylpyranthrons.

Graz, Januar 1910.

¹⁾ Diese Berichte 43, 355 [1910].