

10. Bei der Untersuchung über die Angreifbarkeit der Elektrodenmaterialien durch 1-proz., unter 25 Atm. mit Sauerstoff gesättigte Schwefelsäure zeigte sich, daß alle Metalle, die ohne Strom in Lösung gehen, gleichzeitig Wasserstoffperoxyd liefern, mit Ausnahme von Zinn und Eisen.

Charlottenburg, im Februar 1913.

### 87. E. Hepp, R. Uhlenhuth und Fr. Römer: Über das Anthraflavon G.

(Eingegangen am 20. Februar 1913.)

Der unter dieser Bezeichnung von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in den Handel gebrachte und in der Patentschrift 199756 beschriebene Farbstoff soll nach einem von R. Bohn<sup>1)</sup> vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag eine dem Indanthren ganz analoge Konstitution aufweisen, jedoch an Stelle der Hydro-azingruppe zwei Methingruppen besitzen und in einfacher Weise aus 2 Molekülen 2-Methylantrachinon durch Oxydation mittels Bleioxyd gewonnen werden.

In Übereinstimmung mit den Angaben der zitierten Patentschrift hält demnach R. Bohn den Farbstoff für ein (1.2.5.6)-Diphthaloylantracen, das der Formel  $C_{30}H_{14}O_4$  entspricht.

Über die Darstellung ist dort angegeben, daß sie durch Behandeln von 2-Methylantrachinon oder dessen in der Seitenkette halogensubstituierten Derivaten mit Kondensationsmitteln erfolgt und daß sich als solche Alkalihydrat bezw. alkoholisches Kali, Alkali und Alkaliacetat bewährt haben. Die Anwendbarkeit von Bleioxyd zum selben Zweck wurde erst später durch ausländische Patentschriften<sup>2)</sup> der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bekannt. Ebenso wurde erst dort darauf aufmerksam gemacht, daß man den Farbstoff auch aus  $\omega$ -Dihalogen-methylantrachinonen und Kalkmilch erhalten kann, indem man z. B. 1 Tl.  $\omega$ -Dichlor-2-methylantrachinon mit 20 Tln. einer 20-prozentigen Kalkmilch 10 Stunden unter Druck auf 210–220° erhitzt.

Beim Nacharbeiten dieses Verfahrens hat sich gezeigt, daß neben dem Farbstoff größere Mengen Anthrachinon-2-carbonsäure gebildet werden, so daß die Annahme gerechtfertigt erscheint, daß der bei dem Prozeß zunächst zu erwartende Anthrachinon-2-aldehyd im Entstehungszustande in die entsprechende Säure und Phthaloylbenzylalkohol gespalten wird, und daß der Farbstoff letzterem seine Entstehung verdankt. Dem Anthraflavon würde dann nicht die Formel

<sup>1)</sup> B. 43, 1001 [1910]; vergl. R. Scholl und W. Tritsch, M. 32, 997 [1911]; R. Scholl, B. 44, 2373 [1911].

<sup>2)</sup> E. P. 10677/05, A. P. 837840.

$C_{30}H_{14}O_4$ , sondern  $C_{30}H_{16}O_4 = 2C_{14}H_7O_2 \cdot CH_2OH - 2H_2O$  zukommen, und es wäre nicht als Diphthaloyl-anthracen, sondern als Diphthaloyl-stilben zu bezeichnen.

Das erwähnte Darstellungsverfahren mittels Bleioxyd würde dann der bekannten Überführung von Toluol in Stilben nach Arno Behr und van Dorp<sup>1)</sup> entsprechen.

Somit ließen schon die von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gefundenen Tatsachen vermuten, daß ihre Angaben über die Zusammensetzung des Farbstoffs nicht richtig sein konnten.

Dies wurde durch die weitere Untersuchung von  $\omega$ -Dibrom-2-methyl-anthrachinon bewiesen, wobei zunächst festgestellt wurde, daß Anthraflavon daraus durch Behandeln mit Kupferpulver entsteht<sup>2)</sup>.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials wurde nach den Angaben von O. Fischer<sup>3)</sup> verfahren und 2-Methylanthrachinon mit einem Überschuß von Brom unter Druck auf  $140^\circ$  erhitzt, oder es wurde Brom in eine auf  $160^\circ$  erhitzte Lösung von 2-Methylanthrachinon in der 4–5-fachen Menge Nitrobenzol langsam unter Rühren eintropfen gelassen und das nach dem Erkalten abgeschiedene Produkt abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Löst man  $\omega$ -Dibrom-2-methylanthrachinon in der 8-fachen Menge kochendem Nitrobenzol, gibt etwa den dritten Teil Kupferpulver hinzu und erhitzt weiter etwa 3 Stunden unter Rühren am Rückflußkühler zum Sieden, so scheidet sich das Reaktionsprodukt schon in der Hitze zum Teil ab, und nach dem Erkalten braucht man nur abzufiltrieren und den Rückstand durch Digerieren mit verdünnter Salpetersäure (1:10) auf dem Wasserbade von unverändert gebliebenem Kupfer zu befreien, um sofort reines Anthraflavon zu gewinnen. Dabei ist die Ausbeute viel besser als nach den bisher bekannten Verfahren.

So wurden aus 55.5 g ( $\frac{1}{4}$  Mol.-Gew.) 2-Methylanthrachinon (Schmp.  $174-175^\circ$ )<sup>4)</sup>, gelöst in 200 ccm Nitrobenzol und einer Lösung von 30 ccm Brom in 70 ccm Nitrobenzol 79 g  $\omega$ -Dibrom-2-methylanthrachinon (enthaltend 39.8% Br statt 42%) und aus 20 g dieses letzteren und 8 g Kupferpulver 6.7 g Anthraflavon erhalten, was einer Ausbeute von 47.7% vom angewandten Methylanthrachinon entspricht.

Auffallend leicht gelingt die Überführung von  $\omega$ -Dibrom-2-methyl-anthrachinon in Anthraflavon durch die Einwirkung von Jodnatrium in Acetonlösung<sup>5)</sup>. Während Benzalhalogenide unter

<sup>1)</sup> B. 6, 754 [1873]; vergl. Lorenz, B. 7, 1096 [1874] und 8, 1455 [1875].

<sup>2)</sup> Farbwerke Höchst, Anm. F. 28692 IV/22 b.

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 79, 561 [1909], vergl. Patentschrift 216715 Kl. 12 o, Beispiel 2.

<sup>4)</sup> Über den Schmelzpunkt vergl. O. Fischer, l.c. 560.

<sup>5)</sup> Farbwerke Höchst, Anm. F. 33482 IV/22 b.

diesen Bedingungen nach H. Finkelstein<sup>1)</sup> in Benzaljodide umgewandelt werden, ist hier das dem  $\omega$ -Dibrom-2-methylantrachinon entsprechende Jodderivat offenbar nicht existenzfähig, und es erfolgt eine innere Kondensation von 2 Mol. desselben unter Abspaltung von 2 Mol. Jod.

Man erhitzt z. B. 1 Tl.  $\omega$ -Dibrom-2-methylantrachinon, 2 Tle. Jodnatrium und 15 Tle. Aceton etwa 24 Stunden am Rückflußkühler, filtriert das abgeschiedene Produkt ab und wäscht es nach einander heiß mit Aceton, Alkohol und Chlorbenzol; das so erhaltene Anthraflavon ist direkt rein.

Das Verfahren gestattet auch, verschiedene substituierte Anthraflavone, so z. B. das 1.1'-Dichlor-anthraflavon, dessen Existenz bei Annahme der Formel der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik unmöglich erscheinen mußte, zu gewinnen.

Die Darstellung erfolgt nach folgendem Schema:

1-Chlor-2-methyl-anthrachinon  $\rightarrow$  1-Chlor- $\omega$ -dibrom-2-methyl-anthrachinon  $\rightarrow$  1.1'-Dichlor-anthraflavon (3.4.3'.4'-Diphtaloyl-2.2'-dichlor-stilben).

Im Nachfolgenden sind die Körper kurz beschrieben.

#### 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon.

Wurde in reinem Zustande durch Überführen von 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon in die 2-Methyl-anthrachinon-1-sulfosäure und durch Erhitzen derselben mit Natriumchlorat und Salzsäure gewonnen; krystallisiert aus Eisessig in gelben, bei 171° schmelzenden Nadeln.

0.4070 g Sbst.: 0.0541 g Cl.

$C_{15}H_9O_2Cl$ . Ber. Cl 13.7. Gef. Cl 13.3.

#### 1-Chlor- $\omega$ -dibrom-2-methyl-anthrachinon.

Die Darstellung erfolgte wie oben beschrieben in Nitrobenzollösung. Der Körper bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig gelbe glänzende Blättchen. Schmp. 176°.

0.7222 g Sbst.: 0.6638 g AgBr, 0.2372 g AgCl.

$C_{15}H_7O_2ClBr_2$ . Ber. Cl 8.4, Br 38.8.

Gef. » 8.1, » 39.1.

#### 1.1'-Dichlor-anthraflavon.

Das Reaktionsprodukt von Jodnatrium in Acetonlösung auf obiges Chlorderivat wurde mit Bisulfit behandelt, um addiertes Jod zu entfernen, und dann mit Nitrobenzol ausgekocht. Das 1.1'-Dichloranthraflavon bleibt dabei als gelbes krystallinisches Pulver zurück. Die

<sup>1)</sup> B. 43, 1528 [1910]; vergl. Patentschrift 230172 Kl. 12 o.

Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotviolett, die Küpe rotbraun gefärbt; die daraus erhaltenen Färbungen sind von denen des Anthraflavons kaum zu unterscheiden.

0.3758 g Subst.: 0.05168 g Cl.

$C_{30}H_{14}O_4Cl_2$ . Ber. Cl 13.8. Gef. Cl 13.75.

Somit ist das Diphthaloyl-anthracen aus der Literatur zu streichen.

Auch sonstige Eigenschaften der Farbstoffe, so z. B. ihre leichte und quantitative Überführbarkeit in die entsprechenden Anthrachinon-carbonsäuren sind nur durch die neuen Formeln erklärlich.

Höchst a. M.

### 88. Fritz Ullmann und Karl Ludwig Klingenberg: Untersuchungen über 2-Methyl-anthrachinon.

(Eingegangen am 21. Februar 1913.)

Bei den Versuchen, 2-Methylanthrachinon durch Oxydation in Anthrachinon-2-aldehyd zu verwandeln, ergab die schöne Methode von Thiele und Winter<sup>1)</sup> (Chromsäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure) die günstigsten Resultate. Durch zahlreiche, systematisch durchgeführte Versuche gelang es, die anfänglichen Ausbeuten von 21 % auf 44 % der Theorie zu steigern. Das Verfahren wurde derart durchgebildet, daß es für die rasche Darstellung kleiner Mengen von 2-Anthrachinonaldehyd sich sehr gut eignet. Für die Gewinnung größerer Mengen dürfte es aber zu kostspielig sein, da infolge der geringen Löslichkeit des Methylanthrachinons in Eisessig-Essigsäureanhydrid sehr große Mengen dieser Agenzien notwendig sind, die sich nicht mehr auf einfache Weise regenerieren und gleichzeitig trennen lassen.

Bessere Ausbeuten wurden erzielt, als das Methylanthrachinon erst durch Bromierung in das  $\omega$ -Dibrommethyl-2-anthrachinon verwandelt und dieses mit konzentrierter Schwefelsäure in Anthrachinon-2-aldehyd übergeführt wurde.

Diese von Oppenheim<sup>2)</sup> zuerst für die Herstellung von Benzaldehyd aus Benzalchlorid angegebene Methode, ist von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>3)</sup> auf die Anthrachinonreihe übertragen worden. Auch die Umwandlung des Methylanthrachinons in reines  $\omega$ -Dibromderivat wurde durch das amerikanische Patent Nr. 893 507 der gleichen

<sup>1)</sup> A. 311, 353 [1900].

<sup>2)</sup> B. 2, 213 [1869].

<sup>3)</sup> D. R.-P. 174984.