

40. Alfred Schaarschmidt und D. Irineu: Über die Reduktionsprodukte der 1- und 2-Benzoyl-anthrachinone.

[Aus dem Technisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 29. November 1915.)

In einer vorläufigen Mitteilung in diesen Berichten ¹⁾ hat der eine von uns vor kurzem die bei der Reduktion von 1-Benzoyl-anthrachinonen entstehenden blau bis blauviolett gefärbten Reduktionsprodukte beschrieben. Nach den bisherigen Ergebnissen können diese letzteren als Anthrachinon-pinakone aufgefaßt werden. Durch diese Reaktion unterscheiden sich die Benzoyl-1-anthrachinone scharf von den isomeren Benzoyl-2-anthrachinonen ²⁾. Wir haben nun in der Erwartung, weiteren Aufschluß über die intensiv gefärbten Reduktionsprodukte der 1-Reihe zu erhalten, allgemein die Reduktionsprodukte der 1- und 2-Benzoyl-anthrachinone untersucht, und zwar sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung, da auch in der Anthrachinonreihe die Reduktion unter diesen Vorbedingungen zu durchaus verschiedenartigen Produkten führt.

A. 1) Reduktion von *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon in saurer Lösung.

Die früheren Resultate ergänzen wir hier nur durch die Analyse eines unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln dargestellten Reduktionsproduktes. Die erhaltenen Werte stimmen mit den früher gefundenen gut überein.

Die zur Spaltung des blauen Reduktionsproduktes angestellten Versuche: Erhitzen mit 50-prozentiger Schwefelsäure, mit Chinolin oder Kalihydrat ergaben bisher kein positives Resultat. Die erhaltenen Produkte waren nicht einheitlich und zeigten durchweg eine so geringe Krystallisationsfähigkeit, daß kein reines Spaltprodukt isoliert werden konnte.

A. 2) Reduktion von *p*-Toluyll-2-anthrachinon in saurer Lösung.

Es wurde hier zunächst in Analogie zum Verfahren bei der Darstellung des blauen Reduktionsproduktes aus 1-Benzoyl-anthrachinon mit der 2 Atomen Wasserstoff entsprechenden Menge Aluminiumpulver in Schwefelsäure in der Kälte reduziert, mit der Absicht, nur die Carbonylgruppe des Benzoylrestes in die Reduktion einzubeziehen. Das erhaltene rohe Reduktionsprodukt war in Alkali zum kleinen Teil mit roter Farbe löslich. Nach mehrmaligem

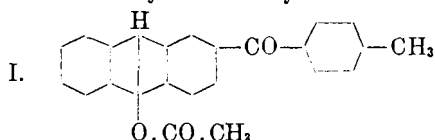
¹⁾ B. 48, 973 [1915]; A. Schaarschmidt, Eine neue Klasse gefärbter Reduktionsprodukte von Benzoyl-1-anthrachinonen bzw. Phthaloyl-2,3-benzophenonen.

²⁾ Vergl. a. B. 48, 831 [1915]; A. Schaarschmidt, Über Benzoyl-anthrachinone.

Umkristallisieren wurde als Hauptprodukt das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

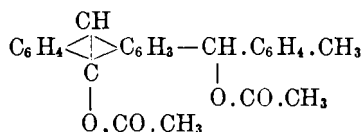
Das bei Anwendung von mehr Reduktionsmittel, 6 Atomen Wasserstoff, unter den gleichen Bedingungen resultierende Reduktionsprodukt war zum größten Teile in Alkali mit roter Farbe löslich, was auf die Gegenwart phenolischen Hydroxyls schließen ließ. Diese Lösung wurde beim Schütteln mit Luft entfärbt und schied einen festen Körper aus. Direkte Krystallisationsversuche hatten kein befriedigendes Ergebnis. Nur bei der Krystallisation aus Eisessig fiel eine geringe Menge eines schwer löslichen Nebenproduktes aus, welches bei 252° schmolz, nach vorherigem Sintern bei 242° . Wir haben diesen Körper der Analyse unterworfen, ohne jedoch über seine Zusammensetzung näheren Aufschluß erhalten zu haben. Es ist nicht unmöglich, daß seine Entstehung auf den Zusammentritt zweier Moleküle des Ausgangsmaterials zurückzuführen ist.

Da bei der Aufarbeitung der Eisessig-Mutterlauge weder durch Fällung noch durch Eindampfen ein einheitliches Produkt entstand, haben wir das noch in Lösung befindliche Rohprodukt durch Zusatz von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und einstündiges Kochen der Acetylierung unterworfen. Dieser Weg der Trennung des Reduktionsgemisches war auch deshalb geraten, weil sich nur auf diese Weise aus der Analyse einwandfrei feststellen ließ, ob die Seitenkette auch reduziert worden sei. Es gelang uns, aus dem rohen Acetylierungsgemisch durch häufiges Umkristallisieren ein Acetylderivat zu isolieren, dessen Schmelzpunkt bei $154\frac{1}{2}^{\circ}$ liegt. Dieses Produkt haben wir dann in größeren Mengen durch direkte Acetylierung des rohen Reduktionsproduktes darstellen und analysieren können. Es bildet hellgelbe verfilzte Nadeln und zeigt den konstanten Schmelzpunkt von $154\frac{1}{2}^{\circ}$. Die Verbrennung ergab Werte, die der Formel $C_{24}H_{18}O_3$ entsprechen. Dem Analysenbefund und den Eigenschaften zufolge handelt es sich um ein acetyliertes Toluyl-anthranol folgender Formel:

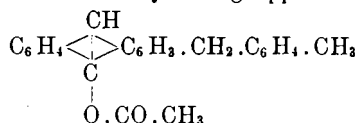


(Gef. wurde im Mittel C = 81.31, H = 5.25,
während die Formel 81.36 bzw. 5.09 verlangt.)

(Ein Diacetylderivat von der Formel:



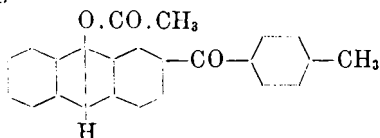
würde 78.39% C und 5.63% H erfordern; ein acetyliertes Anthranol mit vollständig reduzierter Toluyyl-Ketogruppe von der Formel:



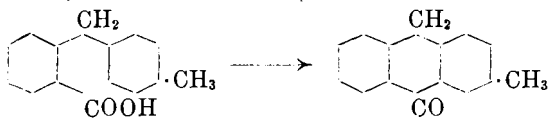
hätte ebenfalls einen anderen Kohlenstoffgehalt.)

Dem Analysenbefund und den Eigenschaften zufolge (Löslichkeit des rohen Reduktionsproduktes in Alkali, die bei Annahme eines Hydroxyls in der Seitenkette ausgeschlossen wäre) liegt also offenbar ein acetyliertes *p*-Toluyyl-2-anthranol vor. Der Anthrachinonrest ist zum Anthranol reduziert worden, während die Toluyyl-Ketogruppe intakt geblieben ist. Die beim Lösen des rohen Reduktionsproduktes in Alkali auftretende rote Färbung ist jedenfalls auf geringe Mengen beigemengten Toluyyl-anthrahydrochinons zurückzuführen.

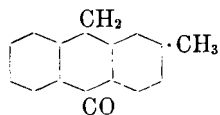
Außer der oben angegebenen Formel I kommt für das Acetylprodukt noch folgendes Isomere in Betracht:



Der ersten Formel ist aus folgendem Grunde der Vorzug gegeben worden. Reduziert man 2-substituierte Anthrachinone, z. B. 2-Methyl-anthrachinon, in gleicher Weise wie oben für 2-Benzoyl-anthrachinon angegeben, so entsteht ein Anthranol-Derivat, welches verschieden ist von dem Anthranol, das man aus der *p*-Xylyl-*o*-benzoesäure (vergl. folgende Formel):



erhält. Daher kann das aus dem 2-Methyl-anthrachinon erhaltene Anthranol nur die isomere Formel:



besitzen. Die Reduktion greift also bei der in *meta*-Stellung zur Methylgruppe befindlichen Ketogruppe des Anthrachinonrestes ein. Da auch andere 2-Anthrachinon-Derivate bzw. Diphenylmethan-carbonsäure-Derivate dieselben Verhältnisse zeigen, so kann hier ein gleiches Verhalten angenommen werden, und die Reduktion des 2-Toluyyl-

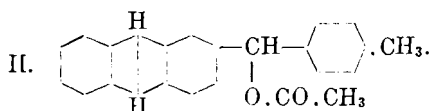
anthrachinons geht demnach an der Ketogruppe vor sich, die in *meta*-Stellung zum Toluyl sitzt (vergl. Formel I).

B. 1) Reduktion von p-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon in ammoniakalischer Lösung.

Bei der Reduktion der Benzoylanthrachinone mit Zinkstaub und Ammoniak wurde zunächst beobachtet, daß das 1-Derivat der Reduktion einen viel größeren Widerstand entgegensetzt als das 2-Derivat. Beim Übergießen des mit Zinkstaub verriebenen *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinons mit Ammoniak blieb das Reaktionsgemisch so gut wie kalt, während beim entsprechenden Versuch mit *p*-Toluyl-2-anthrachinon starke Erwärmung stattfand. Ferner war die Rotfärbung des Ammoniaks, welche den Reduktionsvorgang begleitet, beim 1-Derivat weniger intensiv und von kürzerer Dauer als beim 2-Derivat. In der Tat konnte stets eine bedeutende Menge von *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon unverändert aus dem Zinkstaub wiedergewonnen werden. Daneben war ein blaugefärbtes Reduktionsprodukt entstanden. Dieses war im Gegensatz zum unangegriffenen *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon löslich in Alkohol und konnte daher von diesem getrennt werden. Das Produkt zeigte die Eigenschaften des bei der Reduktion von *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon entstehenden blauen Produktes. Es ist in Alkohol mit blauer Farbe löslich, während die Lösung in Toluol und Ligroin rot ist. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhielt man eine grüne Lösung, aus der sich auch beim Verdünnen mit Wasser das blaue Produkt ausscheidet. Ein einheitliches Reduktionsprodukt konnte jedoch nicht isoliert werden.

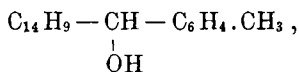
B. 2) Reduktion von p-Toluyl-2-anthrachinon in ammoniakalischer Lösung.

Das hierbei erhaltene Reduktionsprodukt bildete eine ölige Masse, die offenbar aus einem Gemisch von Reduktionsprodukten bestand. In Alkali sowohl, als in alkalischem Natriumhydrosulfit war die Substanz unlöslich, demnach wäre der Anthrachinonrest bis zum Anthracen reduziert worden. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig wurde das Produkt schwer löslich und schließlich resultierte ein Körper vom konstanten Schmp. 164—165°. Der Analyse zufolge ist ein Acetylderivat des Anthracyl-tolyl-carbinols (Formel II) entstanden:



Gefunden wurde C = 84.71, H = 6.41, während die Formel 84.71 bzw. 5.88 verlangt.

(Der Alkohol selbst:

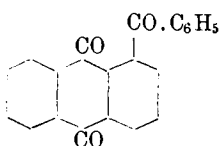


würde einen Kohlenstoffgehalt von 88.59 % erfordern).

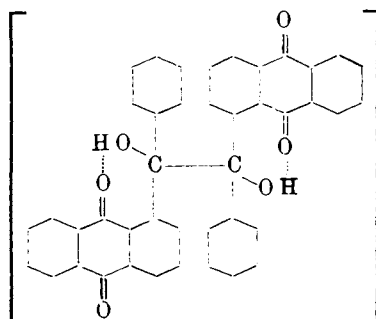
Diese Formulierung steht auch mit der Unlöslichkeit des Rohproduktes in Alkali (Abwesenheit phenolischen Hydroxyls), sowie mit dem Ausbleiben der Küpenbildung (Abwesenheit eines Anthrachinonkernes) in Einklang.

Dem Analysenbefunde und den Eigenschaften zufolge ist also im *p*-Toluyyl-2-anthrachinon der Anthrachinonrest bis zum Anthracen und die Toluyyl-Ketogruppe zum Alkohol reduziert worden. Der schwer isolierbare sekundäre Alkohol ist durch Überführung in das Acetylderivat schwerer löslich und daher seine Isolierung möglich geworden.

Zusammenfassend ergibt sich also bei der Reduktion von 1- bzw. 2-Benzoyl-anthrachinonen folgendes Verhältnis. Es liefert:



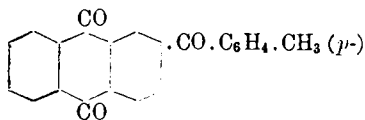
bei Reduktion
in saurer Lösung



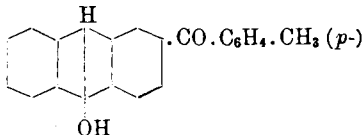
blaues Reduktionsprodukt (Pinakon-derivat)

bei Reduktion in
ammoniakalischer Lösung

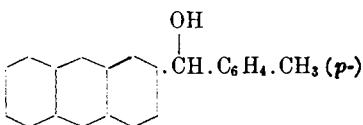
geringe Mengen des bei Reduktion
in saurer Lösung erhaltenen blauen
Produktes



bei Reduktion
in saurer Lösung



bei Reduktion in
ammoniakalischer Lösung



Experimenteller Teil.

A. 1) Reduktion von *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon in saurer Lösung.

5 g *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon werden mit 0.25 g Aluminiumpulver fein verrieben und die Mischung in 75 g konzentrierter Schwefelsäure eingerührt. Die Temperatur der Schwefelsäure wurde dabei auf 15–20° gehalten. Nach ca. 1-stündigem Rühren wurde dann die grüne Lösung, aus der sich ein Teil des grünen Reduktionsproduktes ausgeschieden hatte, einige Minuten auf 40° erhitzt, wobei alles in Lösung ging. Man ließ nun langsam erkalten und stellte einige Zeit in Eis. Die ausgeschiedenen grünen Krystalle wurden über Glaswolle, unter Verwendung eines von außen mit Eis gekühlten Trichters filtriert. Nach 3-stündigem Waschen mit eiskalter konzentrierter Schwefelsäure besitzt der Ablauf nur noch schwach grüne Farbe, ein Zeichen, daß die grünen Krystalle in kalter konzentrierter Schwefelsäure sehr wenig löslich sind. Sie werden jetzt mittels Platinspatels sorgfältig von der Glaswolle abgehoben und in 200 cm Wasser gebracht. Das entstandene blaue Produkt läßt sich gut filtrieren. Es wurde noch zweimal mit Wasser von ca. 50° verrührt, schließlich säurefrei gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Es wurde nämlich beobachtet, daß das blaue Produkt beim Trocknen im Trockenschrank bei 100° etwas zusammenbackte und scheinbar feucht wurde. Auch scheint es etwas heller, rotviolett zu werden. Im Vakuumexsiccator dagegen behält es seine ursprüngliche dunkelviolette Farbe bei.

0.1213 g Stbst.: 0.3235 g CO₂, 0.0373 g H₂O.

C₁₂H₂₄O₆Cl₂. Ber. C 72.52, H 3.46.

Gef. » 72.73, » 3.60.

Bei 3-stündigem Erhitzen des blauvioletten Pulvers mit 50-prozentiger Schwefelsäure im Rohr auf 215° erhielten wir ein glasiges, rotbraunes Produkt. Der Rohrinhalt zeigte deutlichen Geruch nach schwefliger Säure. Aus dem entstandenen Zersetzungsprodukt konnte kein einheitlicher Körper erhalten werden.

Die in der Kalischmelze und in siedendem Chinolin aus dem blauen Körper entstehenden Produkte haben sich bisher ebenfalls nicht identifizieren lassen.

A. 2) Reduktion von *p*-Toluy-2-anthrachinon.

a) Mit 2 Atomen Wasserstoff.

10 g rohes *p*-Toluy-2-anthrachinon wurden mit 0.6 g Aluminiumpulver (entsprechend 2 Atomen Wasserstoff) gut verrieben und unter Umrühren bei 10–15° in 170 g konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Das Gemisch wurde unter Rühren 3 Stdn. bei dieser Temperatur erhalten. Die Lösung war zuerst bräunlich, wurde dann immer dunkler und war zuletzt rotbraun. Sie wurde auf Eis gegossen und das ausfallende gelbe Produkt abgesaugt, säurefrei gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Ausbeute: 9.6 g.

Dieses Rohprodukt löste sich bei schwachem Anwärmen in Natronlauge zum Teil mit dunkelroter Farbe. Die rote Lösung ließ

beim Ansäuern einen gelbbraunen Niederschlag fallen. Beim Schütteln mit Luft entfärbte sie sich, wobei ein festes Produkt abgeschieden wurde.

Das Rohprodukt war schwer löslich in heißem Alkohol und fiel beim Abkühlen der Lösung wieder aus. 1 g wurde dreimal mit je 30 ccm siedendem Alkohol extrahiert. Es blieb schließlich nur ein geringfügiger Rückstand beim Filtrieren. Aus den drei filtrierten Extrakten fielen je 0.2 g eines hellen Körpers aus. Der aus dem ersten Extrakt ausgefallene war etwas dunkler als die andern und schmolz unrein bei ca. 172°, der aus dem dritten erhaltene um 176°. Die drei Krystallisationen wurden vereinigt und wieder in Alkohol gelöst, wozu nicht weniger als 90 ccm erforderlich waren. Das beim Erkalten ausgefallene Produkt (0.3 g) schmolz bei 178°. Nach dem Umkrystallisieren aus 60 ccm Alkohol wurden 0.2 g vom gleichen Schmelzpunkt erhalten.

Das so gewonnene Produkt zeigte nicht mehr die Reaktion des Rohproduktes mit Natronlauge. Da anderseits sowohl der Schmelzpunkt als auch die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol an das Ausgangsprodukt (Schmp. 179—180°) erinnerten, wurde angenommen, daß es zum großen Teil noch vorlag.

a) Reduktion mit 6 Atomen Wasserstoff.

10 g des Ausgangsproduktes wurden unter sonst gleichen Bedingungen wie beim ersten Versuch mit 1.8 g Aluminiumpulver in 170 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Nach $\frac{3}{4}$ Stdn. war das Reaktionsgemisch bis an den Rand des Becherglases aufgeschäumt, so daß es in einen größeren Kolben umgeschüttet werden mußte. Becherglas und Rührer wurden noch mit 85 g konzentrierter Schwefelsäure ausgespült. Nach weiteren 6 Stdn., während welcher Zeit das Gemisch öfter durchgeschüttelt worden war, wurde die Lösung auf Eis gegossen. Es fiel eine gelbe, amorphe Masse aus, die sich am Glasstab zunächst zu einem knetbaren Klumpen zusammenballte, nach einiger Zeit aber fest und bröcklig wurde. Sie wurde abgesaugt, säurefrei gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Ausbeute: 9.5 g.

Das rohe Reduktionsprodukt gab, mit Natronlauge erwärmt (5 Tropfen), dieselbe Reaktion, wie das bei der Reduktion mit 2 Atomen Wasserstoff erhaltene: dunkelrote Lösung, die sich beim Schütteln mit Luft unter Ausscheidung eines Körpers entfärbt und die beim Ansäuern ein gelbbraunes Produkt ausfallen läßt. Dieses letztere wurde in einer kleinen Probe filtriert, mit Wasser gewaschen und konnte nach dem Trocknen wieder in der Kälte in Alkali mit roter Farbe gelöst werden.

Das Rohprodukt war ferner leicht löslich in Benzol und Toluol. Beim Abkühlen fielen jedoch nur unwesentliche Mengen aus.

Weitaus am besten fiel das Produkt aus Eisessig, in dem es leicht löslich war. 7.5 g wurden deshalb in 20—25 ccm Eisessig in

der Hitze gelöst und die Lösung durch ein Faltenfilter gegossen. Beim Abkühlen fielen 4.5 g eines dunkelgelben krystallinischen Produktes, welches abgesaugt und mit wenig Eisessig nachgewaschen wurde. Es schmolz zwischen 154° und 162° . Beim Versuche jedoch, es wieder in Eisessig zu lösen, ging zunächst ein Teil in Lösung, ein großer Teil aber eines flockigen, leichten Produktes ließ sich erst auf Zusatz von 110 ccm Eisessig knapp lösen. Es wurde mit etwas Tierkohle gekocht und filtriert. Über Nacht fielen 0.7 g eines hellbraunen, pulverigen Produktes aus. Dieses schmolz um 252° und begann schon bei 242° sich teilweise zu zersetzen. Eine Probe davon wurde aus 50 ccm Eisessig umkrystallisiert. Es fiel eine sehr geringe Menge allmählich aus, mittels welcher aber festgestellt werden konnte, daß der Schmelzpunkt sich nicht wesentlich verändert hatte, sondern nur etwas schärfer geworden war. Mit der Hauptmenge wurden zwei Verbrennungen gemacht, deren Resultate:

1. C 82.01, H 5.69,
2. C 82.01, H 6.09,

leidlich übereinstimmten. Das Produkt war unlöslich in Alkali und bildete mit Natriumhydrosulfit keine Küpe.

Es ist wohl anzunehmen, daß beim Lösen des rohen Reduktionsproduktes in Eisessig teilweise eine Acetylierung stattfand. Unter den möglichen Acetylprodukten kommt, wie bereits im theoretischen Teil erwähnt, das Acetylderivat des Anthranols mit 81.36 % C und 5.09 % H_2 dem Analysenbefund am nächsten. Diese Verbindung hat aber, wie sich später herausstellte, einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, ist leicht löslich in Eisessig und zeigt überhaupt ein andres Verhalten.

Das erwähnte hochschmelzende Produkt konnte wegen Substanzmangel nicht näher untersucht werden. Da jedoch nach den beschriebenen Lösungserscheinungen anzunehmen war, daß der Eisessig das Rohprodukt teilweise wenigstens acetyliert hatte, wurden die aufbewahrten 110 ccm Mutterlaugen, in denen noch ca 3.5 g Substanz vorhanden sein mußten, mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat versetzt und eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt mit überschüssigem, heißem Wasser gefällt, das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, dann filtriert, in der Reibschale verrieben und gut ausgewaschen. Nach einer Reihe von erfolglosen Krystallisationsversuchen wurden schließlich aus 15 ccm Eisessig nach Reiben mit dem Glasstab und beim Stehen über Nacht geringe Mengen eines grauen, blättchenförmigen Produktes (Schmp. über 170°), daneben aber einige sehr gut ausgebildete gelbe, glänzende Nadeln (Schmp. über 133°) erhalten. Beim Einengen der filtrierten Mutterlauge wurde endlich eine verhältnismäßig reichliche Krystallisation erhalten. Die Krystalle lösten sich sehr leicht wieder in Eisessig und fielen erst nach längerer Zeit in leuchtend gelben, büschel- und rosettenförmig an-

geordneten Nadeln aus. Im Reagensglas war nur beim Reiben mit dem Glasstabe eine rasche Krystallisation hervorzurufen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmolzen die Krystalle bei 152—154°. Aus den Mutterlaugen konnten durch Einengen und auch durch Verdünnen geringe Mengen weniger reinen Produktes erhalten werden (Schmp. um 140°).

Um dieses gut krystallisierende Acetylprodukt in größerer Menge zu erhalten, wurden in einem zweiten Ansatz 6 g Ausgangsprodukt mit 1.1 g Aluminiumpulver in 200 g konzentrierter Schwefelsäure (während beim vorhergehenden Versuch auf 10 g Ausgangsprodukt zunächst nur 170 g konzentrierte Schwefelsäure genommen wurden) eingetragen und unter gutem Umrühren und ständiger Temperaturkontrolle (10—15°) innerhalb zweier Stunden reduziert. Es fand nur geringfügiges Schäumen statt. Das säurefrei gewaschene und getrocknete Reduktionsprodukt, welches diesmal einen deutlichen Stich ins Grüne zeigte, wurde nach Abnahme einer kleinen Probe sofort in einem Kölbchen mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid und etwa dem gleichen Gewicht an wasserfreiem Natriumacetat zwei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmasse in ca. 400 ccm Wasser gegossen und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Sie wurde sehr bald fest und konnte gut abgesaugt und gewaschen werden. Dann wurde das Produkt mit 30 ccm Eisessig eine Viertelstunde lang am Rückflußkühler gekocht. Es löste sich nicht vollständig; beim Filtrieren der dunkelbraunen Lösung durch ein Faltenfilter blieb ein grünliches Produkt zurück.

Aus der zuerst gewonnenen, dunkelbraunen Lösung fielen ca. 2 g der erwarteten, leuchtend gelben, büschelförmig und konzentrisch gruppierten Krystalle des Acetylproduktes aus, die zwischen 149° und 150° weich wurden und zwischen 150° und 152° schmolzen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren schmolz das Produkt scharf zwischen 154° und 154.5°. In diesem Zustande zeigten die Krystalle hellgelbe Farbe mit einem Stich ins Grünliche. Die Verbrennung ergab folgende Werte:

0.1182 g Sbst.: 0.3516 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — 0.1160 g Sbst.: 0.3464 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1225 g Sbst.: 0.3654 g CO₂, 0.0578 g H₂O.

C₂₄H₁₈O₃ (354). Ber. C 81.36, H 5.09.

Gef. » 81.13, 81.44, 81.35, » 5.35, 5.23, 5.28.

Im Mittel: » » 81.31, » 5.25.

B. 1) Reduktion von p-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon in ammoniakalischer Lösung.

10 g p-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon wurden mit 35 g Zinkstaub gut verrieben und mit 200 g 20-prozentigem Ammoniak 8 Stunden lang am Rückflußkühler auf 70—80° erwärmt. Die Lösung färbte sich rot und wurde zum Schluß hellgelb. Der Zinkstaub wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

Der getrocknete Zinkstaub wurde mit 50 ccm Alkohol eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Hierauf

wurde heiß abgesaugt und der Zinkstaub mit etwas heißem Alkohol nachgewaschen.

Die alkoholische Lösung ließ beim Abkühlen eine kleine Menge (0.5 g) *p*-Chlorbenzoyl-anthrachinon ausfallen. Das Filtrat wurde bis auf einige Kubikzentimeter eingedunstet. Es fiel aus der dunkel gefärbten Lösung ein dunkelbau-grünes, klumpig-krümeliges Produkt, wobei sie sich fast vollkommen entfärbte. Das Produkt ließ sich sehr gut auf Ton oder Filtrierpapier trocknen und zu einem dunkelblau-grünen Pulver verreiben. Es wog 4 g und schmolz schon über 70°.

In Alkohol löste es sich mit derselben dunkelgrün-blauen Farbe (im durchfallenden Licht rötlich), die auch der ursprüngliche Alkoholextrakt zeigte. Beim Abkühlen schied sich aus dieser Lösung nichts aus, beim Verdünnen mit Wasser fiel ein grünes, schmieriges, am Glas klebendes Produkt. In Eisessig und Toluol löste sich das rohe Reduktionsprodukt mit violetter Farbe. Auch diese Lösungen gaben kein reines Reaktionsprodukt und lieferten beim Verdünnen mit Wasser bzw. Ligroin schmierige blaue Niederschläge.

In konzentrierter Schwefelsäure löste es sich mit blaugrüner Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein schmutzig hellblauer Niederschlag, es zeigt also in dieser Beziehung ein ähnliches Verhalten, wie das aus dem *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon in Schwefelsäure mit Aluminiumpulver erhaltene blaue Reduktionsprodukt.

Endlich wurden in der Absicht, eventuell ein gut krystallisierendes Acetylprodukt zu erhalten, 2 g des Reduktionsproduktes in 4 g Essigsäureanhydrid mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt und 1 Stunde lang im Rückfluß erhitzt. Auch die hierbei entstandenen Produkte waren nicht einheitlich.

Der mit Alkohol ausgekochte Zinkstaub wurde getrocknet und hieraus zweimal mit je 50 ccm Toluol extrahiert. Aus dem vereinigten Filtrate ließ sich die Hauptmenge des *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinons isolieren, das letztere wurde durch Schmelzpunktbestimmung und das Verhalten bei der Reduktion in Schwefelsäure mit Kupfer identifiziert.

B. 2) Reduktion von p-Toluy-2-anthrachinon in ammoniakalischer Lösung.

12 g rohes *p*-Toluy-2-anthrachinon wurden in der Reibschale mit 28 g Zinkstaub gut verrieben, mit 240 g 20-prozentigem Ammoniak übergossen und gut umgeschüttelt. Die Mischung erwärmte sich hierbei, während beim entsprechenden Versuch mit *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon keine bemerkenswerte Wärmeentwicklung eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde etwa 6 Stunden lang durch Einstellen des Kolbens in Wasser von 70—80° am Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten. Nach jeder halben Stunde wurden etwa 10 ccm Ammoniak durch den Kühler zugegeben. Auch wurde das Reaktionsgemisch öfter gut durch-

geschüttelt. Die Lösung färbte sich bald dunkelrotbraun, allmählich fand dann Wiederaufhellen zu hellgelb statt. Der Zinkstaub wurde auf der Nutsche abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

Der trockne Zinkstaub wurde mit 150 ccm Toluol eine halbe Stunde lang ausgekocht und aus dem Filtrat das Toluol mit Wasserdampf abgetrieben. Im Kolben blieb ein braungelbes Öl zurück, das über Nacht zu einer festen Masse erstarrte. Diese wurde verrieben und auf Filtrierpapier getrocknet. Ausbeute 10 g.

Die Substanz war in Alkali unlöslich und auf Zusatz von Hydrosulfit zur alkalischen Suspension war keine Rotfärbung, die die Gegenwart eines Anthrachinonproduktes angezeigt hätte, zu beobachten.

Nach sechsmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig war der Schmelzpunkt auf den konstanten Wert von $164-165^{\circ}$ gestiegen. In diesem Zustande war die Substanz weiß mit einem Stich ins Gelbliche und schwer löslich in Alkohol, während das rohe Reduktionsprodukt in diesem Lösungsmittel leicht löslich gewesen war.

Diese Erscheinungen legten die Vermutung nahe, daß beim Umkrystallisieren aus Eisessig ein Acetylprodukt entstanden war. Diese Vermutung wurde durch die Analyse gestützt, die folgende Werte ergab.

0.2280 g Sbst.: 0.7058 g CO_2 , 0.1258 g H_2O . — 0.1128 g Sbst.: 0.3501 g CO_2 , 0.0655 g H_2O . — 0.1071 g Sbst.: 0.3340 g CO_2 , 0.0627 g H_2O .

Gef. C 84.43, 84.65, 84.05, H 6.17, 6.50, 6.55.

Im Mittel: » » 84.71, » 6.41.

Dem Analysenbefunde und den im theoretischen Teil zusammengefaßten Eigenschaften nach ist für das Produkt die Formel II angenommen worden, wonach es als ein acetyliertes Anthracyl-tolylcarbinol, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2$ erscheint, für welches sich berechnet:

C 84.71, H 5.88,

während gefunden wurde im Mittel:

C 84.71, H 6.41.