

Von den Nitro-anthrachinon-sulfonsäuren wurden untersucht die 1-Nitro-anthrachinon-5-sulfonsäure, die 1-Nitro-anthrachinon-8-sulfosäure und die 1-Nitro-anthrachinon-6-sulfosäure. Alle diese Nitro-anthrachinon-sulfosäuren reagieren viel schwerer als die beschriebenen Disulfosäuren. Es ließen sich aber in allen Fällen die entsprechenden Nitro-chlor-anthrachinone, allerdings in sehr geringer Ausbeute, isolieren. Das 1-Nitro-5-chlor-anthrachinon schmilzt⁵⁾ bei 314°, das 1-Nitro-8-chlor-anthrachinon bei 263° und das bisher unbekannte, erst in jüngster Zeit von Fierz⁶⁾ dargestellte 1-Nitro-6-chlor-anthrachinon bei 274°.

0.2427 g 1-Nitro-6-chlor-anthrachinon: 0.1240 g AgCl.

$C_{14}H_6O_4NCl$. Ber. Cl 12.33. Gef. Cl 12.27.

Im Anschluß daran wurde auch die Einwirkung von Anthrachinon-sulfosäuren auf wäßrige Bromwasserstoffsäure im Licht untersucht. Es konnte auch hier konstatiiert werden, daß recht bald Oxydation eintrat. Die Lösung färbte sich durch freies Brom gelb, eine Bildung von Brom-anthrachinonen trat aber weder bei Verwendung von 1-anthrachinon-sulfosäuren Salzen noch bei Anwendung von 2-anthrachinon-sulfosäuren Salzen ein.

300. Alfred Eckert und Josef Hampel:

Neue Darstellungsweise für 1.1'-Dianthrachinonyl-Derivate.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Landw. Fachabteil. d. Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 20. Juni 1927.)

Dianthrachinonyl-Derivate sind bisher auf verschiedene Weise zugänglich gemacht worden: So erhält man sie durch Erhitzen der Halogenverbindungen des Anthrachinons mit Kupferpulver¹⁾ oder durch Erhitzen der Diazo-verbindungen des Anthrachinons mit Kupfer oder Kupferverbindungen²⁾, dann weiter durch Oxydation von Oxy-anthrachinonen³⁾ und endlich auf rein synthetischem Wege aus den entsprechenden Benzoyl-benzoësäuren⁴⁾. Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden zu dem Zweck unternommen, ein Tetraoxy-1.1'-dianthrachinonyl mit Alizarin-Stellung der Hydroxylgruppen zu gewinnen. Die Herstellung einer solchen Substanz wurde schon früher einmal von Seer⁵⁾ versucht, doch erhielt dieser Forscher nur einen Dimethyläther des gewünschten Produktes, den er nicht verseifen konnte.

Zunächst wurde zur Gewinnung des genannten Stoffes, der kurz als „Dializarin“ bezeichnet sei, versucht, vom 4.4'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonyl, dessen Herstellung uns Scholl gelehrt hat, auszugehen. Dieser Stoff läßt sich ziemlich leicht bromieren und so in ein Dibrom-Substitutionsprodukt überführen. Dieses Dibrom-Derivat ließ sich auch synthetisch aus

⁵⁾ B. 52, 556 [1919].

⁶⁾ Helv. chim. Acta 10, 214 [1927].

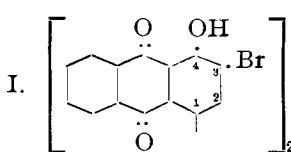
¹⁾ Scholl und Holdermann, B. 44, 1088 [1911]. — Ullmann, B. 45, 687 [1912].

²⁾ Deutsch. Reichs-Pat. 184495, 215006.

³⁾ Scholl, B. 52, 1829, 2254 [1919].

⁴⁾ Scholl, Neovius, B. 44, 1075 [1911].

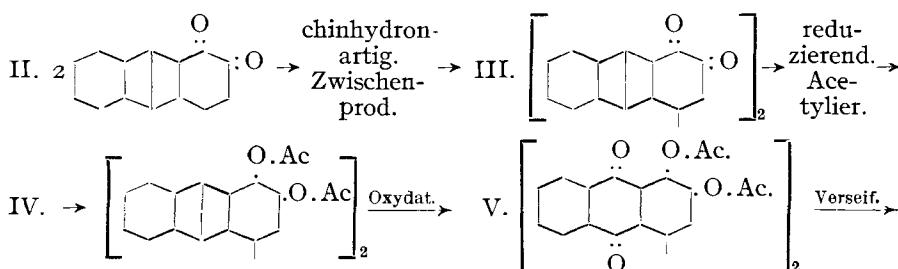
⁵⁾ Ch. Seer, Monatsh. Chem. 43, 631 [1913].



einem 1-Oxy-2.4-dibrom-anthrachinon herstellen, und durch diese Synthese konnte der Beweis erbracht werden, daß das in Rede stehende Dioxy-dibrom-dianthrachinonyl als 4.4'-Dioxy-3.3'-dibrom-1.1'-dianthrachinonyl (I) anzusprechen ist. Es erwies sich aber als unmöglich, in dieser Verbindung das Halogen-Atom durch Hydroxyl zu ersetzen. Alle Versuche unter gemäßigten Bedingungen ließen die Substanz unangegriffen. Erzwingt man aber den Austausch, so wird das Ringsystem des Dianthrachinonyls zerstört.

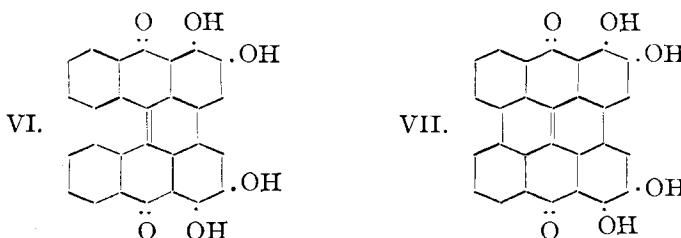
Dieser Mißerfolge halber wurde nun versucht, das 4.4'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonyl zu nitrieren. Dabei wurde die Annahme gemacht, daß die Nitrogruppen in *o*-Stellung zu den Hydroxylgruppen des Dianthrachinonyls eintreten würden. Es gelang zwar sehr leicht, die Nitrierung durchzuführen, doch ließ sich nur eine krystallisierte Mononitro-Verbindung fassen. Da bei energischerer Nitrierung nur unkristallinische Stoffe erhalten werden konnten, wurden auch diese Versuche aufgegeben.

Der weitere Weg zur Darstellung des gewünschten Tetraoxy-dianthrachinonyls, der zum Ziele führte, wurde in Analogie entsprechender Umwandlungen aus der Naphthalin-Reihe in die Anthrachinon-Reihe übertragen. Als Ausgangsmaterial diente das 1.2-Anthrachinon (II) Lagodzinkis⁶⁾. Durch Behandlung dieses Chinons mit Schwefelsäure erhält man aus dem Chinon einen dunklen Niederschlag, der aller Wahrscheinlichkeit nach ein Chinhedron des erwarteten 3.4.3'.4'-Tetraoxo-1.1'-dianthracen-tetrahydrids-3.4.3'.4' (III) ist. Da dieser Stoff nur geringe Krystallisations-Tendenz hat, wurde eine weitere Reinigung nicht vorgenommen, sondern das Rohprodukt direkt einer reduzierenden Acetylierung unterworfen. Diese lieferte das Tetraacetyl-derivat (IV) des 3.4.3'.4'-Tetraoxy-1.1'-dianthracen-tetrahydrids-3.4.3'.4', das durch Chromsäure direkt in Tetraacetyl-dializarin (V) überführt werden konnte. Durch Verseifen dieses Acetylproduktes wurde dann das gewünschte Dializarin (3.4.3'.4'-Tetraoxy-1.1'-dianthrachinonyl) in reiner Form gewonnen.



Dieses Dializarin ließ sich leicht durch Reduktion in 3.4.3'.4'-Tetraoxy-helianthron (VI) überführen. Während die bis jetzt bekannten Helianthrone sich recht leicht durch weitere Kondensation in Derivate des *meso*-Naphthobianthrons verwandeln lassen, gelang es bisher nicht, größere Mengen des 3.4.3'.4'-Tetraoxy-*meso*-naphthobianthrons (VII) herzu-

⁶⁾ B. 27, 1438 [1894], 28, 1422 [1895].



stellen, da die gewöhnlichen, von Scholl angegebenen Methoden⁷⁾ hier ganz versagten und das Belichten des Tetraoxy-helianthrons in konzentriert-schwefelsaurer Lösung ebenfalls nur recht kleine Ausbeuten daran lieferte^{8).}

Beschreibung der Versuche.

Außer der von Scholl angegebenen Darstellungsweise für das 4,4'-Dioxy-1,1'-dianthrachinonyl wurden auch Versuche unternommen, diese Substanz aus halogeniertem 1-Methoxy-anthrachinon zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde zunächst die Halogenierung des 1-Methoxy-anthrachinons studiert.

Um 1-Methoxy-anthrachinon zu chlorieren, verfährt man zweckmäßigerweise so, daß 10 g 1-Methoxy-anthrachinon, in 60 ccm Eisessig verteilt, mit einer konz., wäßrigen Lösung von 10 g Kaliumchlorat am Wasserbade 5 Stdn. erwärmt werden. Während dieser Zeit wurde durch einen Tropftrichter konz. Salzsäure (spez. Gew. 1.19) einfließen gelassen. Nach beendigter Reaktion wird mit Wasser verdünnt und der entstandene krystallische Niederschlag aus Alkohol fraktioniert krystallisiert. Man erhält dabei 3 Substanzen. Ein nur in sehr geringer Menge entstehendes Produkt von hohem Schmelzpunkt, das nicht weiter untersucht wurde, und zwei Produkte, die bei der Analyse Chlor-Gehalte ergaben, die für Monochlor-methoxy-anthrachinon stimmen. Die eine Substanz, die in geringerer Menge entstanden war, wurde nicht in völlig reiner Form erhalten. Sie stellt gelbe, feine Krystalle dar, die bei 136—140° schmelzen. In Alkohol ist die Substanz ziemlich leicht löslich.

0.1117 g Sbst.: 0.0600 g AgCl. — C₁₅H₉O₃Cl. Ber. Cl 13.0. Gef. Cl 13.3.

In größerer Menge entstand ein Produkt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig bei 164—165° schmolz. Dieses Produkt ist ebenfalls gelb gefärbt und schwerer löslich als das isomere, niedriger schmelzende Produkt.

0.1662 g Sbst.: 0.0913 g AgCl. — C₁₅H₉O₃Cl. Ber. Cl 13.0. Gef. Cl 13.6.

Durch Erwärmen letzterer Substanz mit der gleichen Gewichtsmenge Borsäure, gelöst in der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure, auf 130—140° läßt sich der Methyläther verseifen, und man erhält ein in Alkali vollkommen lösliches Produkt, das in seinen Eigenschaften und in seinem Schmp. 183—184° übereinstimmt mit dem in der Literatur beschriebenen 1-Oxy-4-chlor-anthrachinon⁹⁾.

⁷⁾ B. 43, 1741 [1910].

⁸⁾ Meyer, Bondy und Eckert, Monatsh. Chem. 33, 1465 [1912].

⁹⁾ Eckert, Steiner, Monatsh. Chem. 35, 640 [1914].

Da die Darstellung größerer Mengen reinen 1-Methoxy-4-chlor-anthrachinons nach der beschriebenen Methode ziemlich mühselig ist, wurde die Bromierung des 1-Methoxy-anthrachinons ebenfalls versucht. Aber auch bei der Bromierung gelang es nicht, auf leichtere Weise ein Monobrom-1-methoxy-anthrachinon zu erhalten. Viel leichter gelang die Darstellung eines Dibrom-1-methoxy-anthrachinons. Zu dessen Gewinnung wird am besten nach folgender Vorschrift gearbeitet:

6.4 g 1-Methoxy-anthrachinon werden in etwa 20 ccm Eisessig gelöst und zu dieser Lösung 6.5 g wasser-freies Natriumacetat zugesetzt, dann der Mischung ein großer Überschuß an Brom (5.5 ccm) nebst etwas wasser-freiem Eisenchlorid zugefügt und nun unter Rückflußkühlung erwärmt. Schon in der Hitze scheiden sich reichliche Mengen einer schön krystallisierenden, roh bei 210—215° schmelzenden Substanz aus, etwa 6 g. Das Rohprodukt wird durch Umkrystallisieren aus viel Eisessig gereinigt. Leichter löst sich die Substanz in siedendem Toluol oder Chlor-benzol. In reinem Zustande zeigt die Substanz den Schmp. 235°.

0.1887 g Sbst.: 0.1810 g AgBr. — C₁₅H₈O₃Br₂. Ber. Br 40.4. Gef. Br 40.8.

In der Mutterlauge von diesem schwer löslichen Dibrom-1-methoxy-anthrachinon bleiben etwa 3 g eines leichter löslichen Produktes, das durch Wasser ausgefällt werden kann. Dieses Rohprodukt schmilzt bei 110—120°, läßt sich aber, allerdings viel schwieriger als das Dibromprodukt, durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, oder aber auch durch Umkrystallisieren aus Benzol und durch Sublimieren reinigen. Der höchste beobachtete Schmelzpunkt war 148—151°. In diesem Zustande bildet die Substanz lange, gelbe Nadeln, die bei der Analyse auf Monobrom-1-methoxy-anthrachinon stimmen.

0.2082 g Sbst.: 0.1268 g AgBr. — C₁₅H₈O₃Br. Ber. Br 25.2. Gef. Br 25.9.

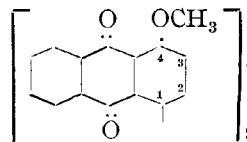
Um die Konstitution der beiden erhaltenen Bromverbindungen zu ermitteln, wurde in diesen Verbindungen durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Borsäure nach Deutsch. Reichs-Pat. 203083 das Halogen durch Hydroxyl ersetzt. Zu diesem Zweck wurden die beiden Verbindungen mit der 20-fachen Menge konz. Schwefelsäure und der 3-fachen Menge Borsäure 3 Stdn. auf 150—160° erhitzt.

Das Monobrom-Produkt lieferte beim Verdünnen mit Wasser ein in Alkali mit blauer Farbe lösliches, halogen-freies Produkt, das nach dem Sublimieren und Umkrystallisieren aus Toluol bei 182° schmilzt. Aus der Farbe der Alkali-Lösung und dem Schmelzpunkt ergibt sich, daß das Produkt mit Chinizarin identisch ist. Daraus ergibt sich die 4-Stellung des Brom-Atoms und mithin die Konstitution des Ausgangsmaterials als 1-Methoxy-4-brom-anthrachinon.

In analoger Weise lieferte das Dibrom-Produkt das von Liebermann und Riiber dargestellte 2-Brom-chinizarin¹⁰⁾, sublimierbare, rubinrote Krystalle. Aus dieser Überführung ergab sich die Konstitution des Dibrom-Produktes als 1-Methoxy-2.4-dibrom-anthrachinon.

¹⁰⁾ B. 33, 1658 [1901].

Darstellung des 4.4'-Dimethoxy-1.1'-dianthrachinonyls,



Diese Verbindung kann sowohl aus dem 1-Methoxy-4-chlor-anthrachinon als auch aus dem 1-Methoxy-4-brom-anthrachinon hergestellt werden. Zu ihrer Gewinnung ist es aber nicht unbedingt notwendig, vom reinen Chlor- bzw. Brom-Produkt auszugehen.

Man erwärmt eine Lösung des 4-Halogen-1-methoxy-anthrachinons in Nitro-benzol mit Kupferbronze 9 Stdn. rückfließend zum Sieden. Aus der dickflüssigen Schmelze wird mit Wasserdampf das Nitro-benzol abgeblasen, die zurückbleibende Masse mit verd. Salpetersäure behandelt und der braun gefärbte Rückstand am besten aus Nitro-benzol umkristallisiert. Man erhält so einen halogen-freien, in kleinen, glänzend braunen Krystallen krystallisierenden Stoff.

Die Methoxyl-Bestimmung ergab einen etwas geringeren Wert, als er sich der Theorie nach berechnet.

0.2344 g Sbst.: 0.2123 g AgJ. — C₃₀H₁₈O₆. Ber. CH₃O 13.1. Gef. CH₃O 12.0.

In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit braunroter Farbe.

Darstellung des 4.4'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonyls.

Zur Verseifung wurde der Dimethyläther in konz. Schwefelsäure gelöst und diese Lösung nach dem Versetzen mit der gleichen Gewichtsmenge des Äthers an Borsäure 30 Min. auf 150° erwärmt. Das so erhaltene 4.4'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonyl zeigt alle Eigenschaften, die Scholl für sein auf anderem Wege erhaltenes Produkt angegeben hat.

Bromierung des 4.4'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonyls.

1 g 4.4'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonyl wurde in 100 ccm Nitro-benzol gelöst, 0.5 ccm Brom dazugesetzt und das Gemisch auf 120—130° erhitzt. Nach etwa 2 Stdn. entwickelt sich kein Bromwasserstoff mehr, und schon in der Hitze scheiden sich feine, gelbrote Nadelchen ab, deren Menge beim Abkühlen beträchtlich zunimmt. Das neue Brom-Produkt ist auch in heißem Nitro-benzol recht schwer löslich.

0.1014 g Sbst.: 0.0624 g AgBr. — C₂₈H₁₂O₆Br₂. Ber. Br 26.5. Gef. Br 26.2.

In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit bräunlich gelber Farbe auf. Das daraus durch Wasser gefällte Produkt löst sich in verd. Kalilauge in der Hitze mit violettröter Farbe. Beim Erkalten scheidet sich aus dieser Lösung das Kaliumsalz des 4.4'-Dioxy-?.-?.-dibrom-1.1'-dianthrachinonyls aus. Ein grobkristallinisches Produkt war auch in heißer Lauge fast unlöslich.

Dasselbe Produkt erhält man nun auch durch Verseifen des aus dem oben beschriebenen 2.4-Dibrom-1-methoxy-anthrachinon erhältlichen

4.4'-Dimethoxy-3.3'-dibrom-1.1'-dianthrachinonyls.

Zu dessen Gewinnung wurde genau so verfahren, wie früher beim Monobrom-Derivat beschrieben worden ist. Das rohe Reaktionsprodukt ist ein dunkles, rotbraunes Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit hellbrauner Farbe löst. Zur Reinigung wurde am besten mit siedendem Xylool extrahiert.

Dabei gehen die Verunreinigungen leichter in Lösung, und durch Umkristallisieren aus Nitro-benzol, in dem die Substanz auch in der Hitze recht schwer löslich ist, erhält man die Substanz rein. In diesem Zustande krystallisiert sie in kleinen, gelbbraunen Krystallen.

0.2268 g Sbst.: 0.1327 g AgBr. — C₃₀H₁₆O₆Br₂. Ber. Br 25.3. Gef. Br 25.0.

Die Verseifung wurde mit konz. Schwefelsäure und Borsäure wie früher ausgeführt. Die durch Wasser ausgefällte Substanz erwies sich als völlig identisch mit der durch Bromieren von 4.4'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonyl erhaltenen.

0.1362 g Sbst.: 0.0832 g AgBr. — C₂₈H₁₂O₆Br₂. Ber. Br 26.5. Gef. Br 26.0.

In diesem

4.4'-Dioxy-3.3'-dibrom-1.1'-dianthrachinonyl (I)

erwies sich das Brom als ungemein fest gebunden. Weder 60-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge, noch Erwärmern damit unter Druck bei 130° bewirken einen Ersatz durch Methoxyl. Arbeitet man bei sehr hoher Temperatur (180—200°), oder kocht man die Verbindung 20 Stdn. mit einer Lösung von Kaliumphenolat in Phenol, so findet zwar Abspaltung des Broms statt, gleichzeitig entstehen aber nicht krystallinisch zu erhaltende Reaktionsprodukte, die die Reaktionen von 1.1'-Dianthrachinonyl-Derivaten nicht mehr zeigen.

Gelegentlich der Darstellung der erwähnten Produkte wurden auch einige Derivate dieser Stoffe dargestellt.



1 g 4.4'-Dimethoxy-1.1'-dianthrachinonyl wird in 30 g konz. Schwefelsäure gelöst, 1 g Kupferbronze zugesetzt und diese Lösung 20 Min. bei 40° geschüttelt. Dabei färbt sich die ursprünglich rotbraun gefärbte Lösung allmählich violett und endlich blau. Nach beendeter Reaktion filtriert man das Kupfer über Asbest ab. Durch Wasser fällt aus dem Filtrat das Reaktionsprodukt in rotbraunen Flocken aus. Zur Reinigung krystallisiert man am besten aus Chlor-benzol um. Man erhält das reine Produkt in metallisch glänzenden Kräställchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen.

Zur Überführung in das entsprechende

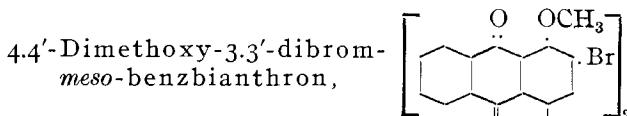


wurde die Chlor-benzol-Lösung des 4.4'-Dimethoxy-meso-benzbianthrons längere Zeit der Wirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich aus der in der Hitze vollständig klaren Chlor-benzol-Lösung gelbbraun gefärbte Krystalle aus, die auch in der Hitze nicht mehr vollständig in Lösung gehen. Nach monatelangem Stehen wurde der Niederschlag wiederholt mit Chlor-benzol ausgekocht und das erhaltene Produkt schließlich aus Nitro-benzol unikristallisiert. Man erhält so rot-

braun gefärbte Krystallchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und intensiver Fluorescenz auflösen.

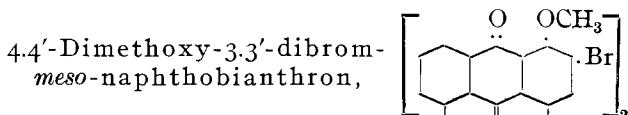
7.934 mg Sbst.: 8.213 mg AgBr. — $C_{30}H_{16}O_4$. Ber. $CH_3O\ 14.1$. Gef. $CH_3O\ 13.7$.

Ganz analog konnte das 4.4'-Dimethoxy-3.3'-dibrom-1.1'-dianthrachinonyl in das entsprechende *meso*-Benzbianthon-Derivat umgewandelt werden.



Zur Reinigung wird es am besten aus Nitro-benzol umkristallisiert. Es krystallisiert daraus in schönen, langen, rot gefärbten Nadeln. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe. Eine verd. Lösung davon erscheint in der Durchsicht rotviolett.

0.1128 g Sbst.: 0.0698 g AgBr. — $C_{30}H_{16}O_4Br_2$. Ber. Br 26.6. Gef. Br 26.3.



lässt sich ebenfalls durch Belichtung darstellen. Es stellt kleine, braunrote Krystallchen dar, die in Nitro-benzol ungemein schwer löslich sind. Be merkenswert ist, daß auch dieses brom-substituierte *meso*-Naphthobianthon in konz.-schwefelsaurer Lösung keine Fluorescenz aufweist.

Nitrierung von 4.4'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonyl.

1 g 4.4'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonyl wird in 10 ccm Eisessig verteilt und diese Suspension mit 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.48) versetzt. Man erwärmt dann 1 Stde. am Wasserbade, läßt über Nacht stehen und filtriert ab. Gereinigt wird durch Umkristallisieren aus Nitro-benzol. Man erhält so große, gelbrote Krystalle.

6.931 mg Sbst.: 0.168 ccm N (23°, 754 mm). — $C_{28}H_{14}O_8N$. Ber. N 2.85. Gef. N 2.8.

Demnach ist dieses Produkt ein Mononitro-4.4'-dioxy-1.1'-dianthrachinonyl. In Lauge löst es sich beim Kochen mit rotvioletter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Beim Versuch, eine Dinitro-Verbindung herzustellen, wurde der Eisessig durch konz. Schwefelsäure ersetzt. Beim Erwärmen dieses Gemisches entweichen massenhaft rote Dämpfe, die ursprünglich dunkle Lösung wird hellgelb, und es scheiden sich harzige Klumpen aus. Mit Wasser fällt aus der Lösung eine gelbe Substanz, die die Reaktionen eines 1.1'-Dianthrachinonyl-Derivates nicht mehr zeigt.

Versuche mit 1.2-Anthrachinon (Dioxo-1.2-anthracen-dihydrat-1.2, II)¹¹⁾.

Die Verknüpfung zweier Anthrachinon-Moleküle wurde mit Schwefelsäure durchgeführt.

4.2 g 1.2-Anthrachinon wurden in 150 ccm Eisessig in der Hitze gelöst, die Lösung wurde erkalten gelassen und dann mit einer Mischung von 10 ccm

¹¹⁾ Für die Überlassung einer Probe technischen α -Anthrools zur Darstellung des 1.2-Anthrachinons sind wir den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen zu größtem Dank verpflichtet.

konz. Schwefelsäure und 20 ccm Eisessig versetzt. Die ursprünglich rote Lösung färbte sich rasch braun und schied nach und nach einen dunkelgefärbten Niederschlag aus. Nach etwa 40 Stdn. wurde abfiltriert und der Rückstand mit Wasser säure-frei gewaschen. Auf diese Weise wurden 3.5 g eines dunklen, grünschwarzen, amorphen Pulvers erhalten, das nicht krystallisch erhalten werden konnte.

Daß es sich in diesem dunkelgefärbten, amorphen Niederschlag um ein chinhydron-artig konstituiertes Produkt handelt, geht aus der Oxydation desselben hervor.

3.4.3'.4'-Tetraoxo-1.1'-dianthracen-tetrahydrid-3.4.3'.4' (III).

4.2 g rohes Chinhydron werden feinst gepulvert, in 50 ccm Eisessig verteilt und zu dieser Suspension nach und nach in der Kälte eine Lösung von 4 g Chromsäure in 25 ccm Eisessig und etwas Wasser zugesetzt. Man läßt zunächst 12 Stdn. in der Kälte stehen und beendet dann die Reaktion durch 2-stdg. Erwärmen am Wasserbade. Durch diese Manipulationen färbt sich der schwarze Stoff nach und nach rot, und durch Abfiltrieren erhält man 3.6 g eines roten, bereits sehr schön krystallinischen Rohproduktes. Aus der Mutterlauge kann man durch Wasser noch eine geringe Menge weniger reinen Produktes fällen. Zur Reinigung wird am besten aus Nitro-benzol umkrystallisiert, in welchem das Dichinon recht gut löslich ist, und aus dem es beim Erkalten in roten, flimmernden Krystallnadeln wieder ausfällt. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit blauer Farbe. Beim Erwärmen wird diese Lösung rötlich-violett. In wäßriger Kalilauge ist das Produkt unlöslich. In alkohol. Kalilauge löst es sich beim Kochen mit bläulich-roter Farbe.

4.525 mg Sbst.: 13.398 mg CO₂, 1.70 mg H₂O.

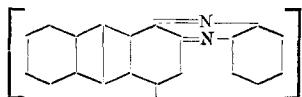
C₂₈H₁₄O₄. Ber. C 81.14, H 4.21. Gef. C 80.78, H 4.2.

Als *o*-Dichinon liefert die Substanz mit *o*-Phenyldiamin leicht ein Azin von nebenstehender Formel. 0.5 g des Dichinons werden in heißem Nitro-benzol gelöst und dieser Lösung 0.5 g *o*-Phenyldiamin zugesetzt. Nach kurzem Kochen scheidet sich das Azin in hellgelben Nadeln aus, die nach dem Erkalten abfiltriert werden. Das Azin ist auch in heißem Nitro-benzol recht schwer löslich und krystallisiert daraus in grün-gelben Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen. Mit wenig Wasser färbt sich diese Lösung erst violett, dann rot.

7.995 mg Sbst.: 0.732 ccm N (25°, 747 mm). — C₄₀H₂₂N₄. Ber. N 10.04. Gef. N 10.3.

Reduzierende Acetylierung des 3.4.3'.4'-Tetraoxo-1.1'-dianthracen-tetrahydrid-3.4.3'.4'.

4.2 g des Dichinons werden mit 5 g Zinkstaub innig verrieben; die Mischung wird in einem Körbchen mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen und das Gemisch unter Rückflußkühlung erwärmt. Die braune Lösung färbt sich dabei rotbraun und nimmt eine braungrüne Fluorescenz an. Nach 1-stdg. Sieden wird vom Zinkstaub abfiltriert und der Zinkstaub mit Eisessig extrahiert. Die vereinigten Filtrate wurden eingedampft. Die konz. Laugen schieden dann eine amorphe Masse aus. Das erwartete 3.4.3'.4'-Tetraacetoxy-1.1'-dianthracen (IV) konnte aber nicht krystallisch erhalten werden. Die Substanz ist auch in niedrigsiedenden Lösungsmitteln, wie Alkohol oder Eisessig, recht gut in der Hitze löslich. Heiß



bereitete Lösungen erstarren aber beim Erkalten zu einer Gallerte. Wegen dieser unangenehmen Eigenschaften wurde diese Acetylverbindung nicht näher untersucht.

Zur Gewinnung des gleichen Acetylproduktes ist es nicht notwendig, vom reinen Dichinon auszugehen. Man kann auch das rohe, chinchydrone-artige Zwischenprodukt, wie man es aus dem 1.2-Anthrachinon erhält, nach dem eben mitgeteilten Verfahren reduzierend acetylieren.

Oxydation zum Tetraacetyl-dializarin (V).

Zur Oxydation des erhaltenen Acetylproduktes kann man zweckmäßig eine Lösung desselben verwenden, wie man sie bei der reduzierenden Acetylierung erhält. Eine solche, nach obigem Ansatz erhaltene Lösung wurde mit einer Lösung von 5 g Chromsäure in möglichst wenig Wasser und etwas Eisessig versetzt. Man lässt zunächst einige Zeit in der Kälte stehen und erwärmt dann zur Vollendung der Oxydation noch 1 Stde. am Wasserbade. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein gelber, deutlich krystallischer Niederschlag aus. Aus 4.2 g Dichinon wurden 3.4—4.4 g des gelben Produktes erhalten.

Als Krystallisationsmittel für dieses Tetraacetyl-dializarin eignet sich am besten Eisessig. Das Rohprodukt löst sich in Eisessig mit hellbrauner Farbe, in der Hitze recht reichlich, und beim Erkalten erhält man rein gelbe Krystalle. Durch nochmaliges Wiederholen der Operation gewinnt man das Tetraacetyl-dializarin in glänzenden, großen, gelben Krystallen.

2.557 mg Sbst.: 6.267 mg CO₂, 0.78 mg H₂O.

C₃₈H₂₂O₁₂. Ber. C 66.86, H 3.43. Gef. C 66.86, H 3.4.

Zur Titration der abgespaltenen Essigsäure wurden für 0.1314 g Sbst. 4.45 ccm 1.801/10-Lauge verbraucht.

Ber. 8.13 ccm n/10-Lauge: 26.63 % CO.CH₃.

Gef. 8.02 ccm „ : 26.26 % „ .

Die Verseifung des Tetraacetyl-dializarins kann sowohl mit Alkalien als auch mit Säuren vorgenommen werden. 6.4 g Tetraacetyl-dializarin werden fein gepulvert und mit einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 500 ccm Wasser am Rückflußkühler erwärmt. Die Mischung färbt sich rasch rot, dann blauviolett, und das Acetylprodukt löst sich nach und nach auf. Nach 5 Std. wird von einer geringen Menge Rückstand abfiltriert und das klare Filtrat mit Salzsäure gefällt. Bei Verwendung eines reinen Acetylproduktes erhält man eine ebenfalls rein gelbe Fällung, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen 5.3 g wiegt. Die Verseifung kann auch durch mit Erwärmen mit konz. Schwefelsäure am Wasserbade erfolgen. Zur Reinigung verwendet man am besten Nitro-benzol. Das Dializarin (3.4.3'.4'-Tetraoxy-1.1'-dianthrachinonyl) ist auch in heißem Nitro-benzol recht schwer löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten in orangegelben glänzenden Nadeln.

4.154, 3.117 mg Sbst.: 10.708, 8.031 mg CO₂, 1.13, 0.85 mg H₂O.

C₂₈H₁₄O₈. Ber. C 70.28, H 2.95. Gef. C 70.4, 70.3, H 3.0, 3.1.

In niedrig siedenden Lösungsmitteln ist das Dializarin unlöslich. In heißem Nitro-benzol und Tetralin löst es sich mit gelber Farbe. Auch durch Sublimation lässt es sich reinigen und sublimiert in dunklen, orangefarbigen Nadeln. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelbroter bis roter Farbe. Beim Erwärmen ändert sich diese Farbe nicht, ebensowenig bei Zusatz

von Borsäure. In Laugen löst sich das Dializarin mit ganz ähnlichem Farbton wie das gewöhnliche Alizarin. Nur ist eine solche Lösung deutlich röter als die eines reinen Blaustich-Alizarins. Die alkalische Lösung scheidet schon in der Hitze kleine, glitzernde Krystallchen aus. Dieses Kaliumsalz ist von blauvioletter Farbe und in kaltem Wasser recht schwer löslich.

Durch Reduktion nach der Schollschen Methode erhält man aus dem Dializarin recht leicht ein

**3.4.3'.4'-Tetraoxy-meso-benzbianthron
(3.4.3'.3'-Tetraoxy-helianthron, VI).**

1 g Dializarin wird in 25 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und in die Lösung 1 g Kupferbronze eingetragen. Die Mischung läßt man unter ständigem Schütteln 20 Min. bei 40–45° stehen. Die rote Lösung des Dializarins wird rasch braun, dann tief dunkelgrün. Nach 20 Min. wird das nicht gelöste Kupfer über Asbest abfiltriert, mit etwas konz. Schwefelsäure nachgewaschen und das Filtrat mit Wasser verdünnt. Man erhält einen roten Niederschlag. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wird die Substanz aus Nitro-benzol umkristallisiert. Der neue Stoff ist auch in heißem Nitro-benzol nur schwer mit dunkelroter Farbe und brauner Fluorescenz löslich. Beim Erkalten erhält man das 3.4.3'.4'-Tetraoxy-meso-benzbianthron in Form von wolligen, verfilzten Nadelchen, die so voluminös sind, daß die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Auch aus konz. Schwefelsäure läßt sich das Produkt umkristallisieren, wenn man die Schwefelsäure langsam durch Wasser-Anziehung verdünnt werden läßt. Das aus Nitro-benzol umkristallisierte Produkt stellt schöne, tuchrote, ungemein voluminöse Krystallchen dar. Die aus konz. Schwefelsäure erhaltenen Krystalle sind etwas kompakter. In Kalilauge löst sich das Produkt mit blauvioletter Farbe. Die Lösung ist viel blauer als die des Dializarins. Sie scheidet schon in der Hitze ein blaues Kaliumsalz in glitzernden Krystallen ab. Bemerkenswert ist, daß solch eine alkalische Lösung recht unbeständig ist. Läßt man sie 2–3 Tage stehen, so wird die Substanz unter Abscheidung brauner Flocken völlig zersetzt.

4.431 mg Sbst.: 12.208 mg CO₂, 1.25 mg H₂O.
C₂₈H₁₄O₆. Ber. C 75.23, H 3.16. Gef. C 75.2, H 3.2.

3.4.3'.4'-Tetraoxy-meso-naphthobianthron (VII).

Die Überführung des *meso*-Benzederivates in das entsprechende *meso*-Naphthobianthron gelingt hier recht schwer. Diese Überführung mit Aluminiumchlorid nach Scholl zu bewirken, war überhaupt nicht möglich. Auch wenn man auf höhere Temperaturen geht, als Scholl angibt, gelingt es nicht, die Wasserstoff-Abspaltung durchzuführen. Man erhält das Benzbianthron-Derivat unverändert zurück. Etwas besser, allerdings auch bei weitem nicht so leicht wie bei anderen Benzbianthron-Derivaten, gelingt die Überführung durch die Wirkung des Lichtes. Am besten arbeitet man in konz.-schwefelsaurer Lösung. Eine solche grün gefärbte Lösung wird im Licht blau, wobei sie stark rötliche Fluorescenz annimmt. Nach längerer Belichtung wird die Lösung mehr rotviolett und die Fluorescenz mehr gelbrot. Eine weitere Farbänderung tritt nicht ein.

Es sei bemerkt, daß eine solche Umwandlung wochenlang dauert, und daß auch die Nitro-benzol-Lösung des Tetraoxy-*meso*-benzbianthrons im Licht verändert wird.

Eine solche Nitro-benzol-Lösung scheidet dann neben den wolligen Krystallen des Benzbianthrons gelbe, wetzstein-förmige Krystalle des Naphthobianthrons aus, bis endlich nach mehreren Wochen die Krystalle des Benzbianthrons ganz verschwinden.

Das Tetraoxy-*meso*-naphthobianthron, das so nur in ganz kleinen Mengen erhalten werden konnte, löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe und stark gelbroter Fluorescenz auf. Borsäure ändert diese Lösungsfarbe kaum. In Alkalilauge löst sich das Produkt mit violetter Farbe. Im Gegensatz zur unbeständigen Laugen-Lösung des Benzbianthron-Derivates ist die des Naphthobianthron-Derivates beständig.

3.323 mg Sbst.: 9.206 mg CO₂, 0.88 mg H₂O.

C₂₈H₁₂O₆. Ber. C 75.67, H 2.72. Gef. C 75.6, H 2.7.

Farbe und Färbe-Eigenschaften des Dializarins.

Durch die Herstellung des eben beschriebenen Dializarins sind nun zwei Dializarine bekannt geworden. Das von Scholl¹²⁾, ein 3.4.3'.4'-Tetraoxy-2.2'-dianthrachinonyl, und das eben beschriebene, das sich vom 1.1'-Dianthrachinonyl ableitet. Die Farbe beider Dializarine ist bemerkenswert im Vergleich zu jener des Alizarins. Eine stark positive Farbenänderung, wie man sie in ähnlichen Fällen durch eine solche Vergrößerung des Moleküls erhält, tritt in diesen Fällen nicht ein. So ändert sich die Farbe von:

1. Chromotorp 2 R „braunrot“ Dianilblau R.M „graublau“.
2. Benzochinon „gelb“ Diphenochinon „rubinrot“.
3. *s*-Naphthochinon „hellorange“ Dinaphthyldichinon „dunkelorange“.
4. *o*-Nitro-phenol „gelb“ *m*-Dinitro-*p*-diphenol „rotgelb“.
5. *o*-Nitranilin „gelb“ *o*-Dinitro-benzidin „hellrot“.

ad 1. G. Schulz, Farbstofftabellen V, Nr. 40 und 323; ad 2. Willstätter, B. 38, 1232 [1905]; ad 3. Eigene Beobachtung; ad 4. F. Schütz, B. 21, 3530 [1888], Kunz, B. 21, 3331 [1888]; ad 5. Brandovsky, Monatsh. Chem. 8, 471 [1887].

Es erscheint nicht besonders verwunderlich, daß durch die dichtere Lagerung der Kerne im Tetraoxy-*meso*-benzbianthron aus dem gelben Dialazarin ein rotes Produkt entsteht; hingegen erscheint es bemerkenswert, daß beim Übergang des Tetraoxy-*meso*-benzbianthron in das Tetraoxy-*meso*-naphthobianthron eine Farbänderung im negativen Sinne erfolgt. Aber auch beim Übergang des unsubstituierten *meso*-Benzianthrons in *meso*-Naphthobianthron findet eine derartige Farbänderung statt. 1.1'-Dianthrachinonyl ist hellgelb, *meso*-Benzbianthron gelbbraun, *meso*-Naphthobianthron goldgelb, und bei allen bisher näher studierten Derivaten dieser Stoffe wurde die gleiche Beobachtung gemacht. Für diese auffallende Eigenschaft finden sich in anderen Reihen wenig Analogie-Fälle. Es sei hier nur an das orangerote Azobenzol und das helle, grünlichgelbe Phenazon erinnert.

Was die färbenden Eigenschaften der neu hergestellten Produkte anbelangt, so ist zu erwähnen, daß das Dialazarin mit Tonerde gebeizte Wolle in schwach braunen und unbrauchbaren Tönen anfärbt. Tetraoxy-helianthron gibt auf mit Tonerde gebeizter Wolle magere, stumpf violette Töne von mangelhafter Reibechtheit. Gegen gebeizte Baumwolle haben beide Produkte recht schwache Affinität. Eigentümlich ist, daß auch chromgebeiztes Fasermaterial in ganz ähnlichen Tönen wie mit Tonerde gebeizte Faser angefärbt wird.

Das Helianthron-Derivat läßt sich auch aus der Küpe färben. Die Küpe ist schmutzig violett. Die Affinität zur Baumwolle ist recht gering. Man erhält zuerst schmutzig violette Färbungen, die sich beim Verhängen etwas nach rot ändern.

¹²⁾ B. 52, 1829 [1919].