

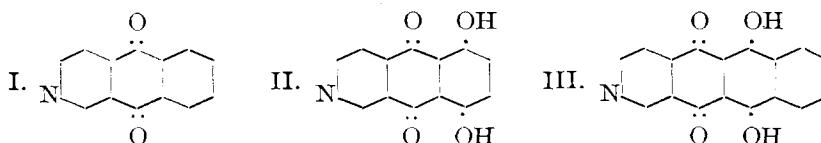
139. H. Raudnitz: Über 5.8-Dioxy- β -anthrapyridinchinone.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Dtsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 23. Februar 1929.)

Bernthsen und Mettegang¹⁾ haben gezeigt, daß die mit Chinolinsäure-anhydrid und Benzol durchgeführte Friedel-Craftsche Reaktion zur β -Benzoyl-picolinsäure führt. Philips²⁾ hat diese Reaktion mit gleich günstigem Erfolg auf Cinchomeronsäure-anhydrid übertragen und durch Erhitzen des entstandenen Ketonsäure-Gemisches³⁾ von γ -Benzoyl-nicotinsäure und β -Benzoyl-isonicotinsäure mit konz. Schwefelsäure auf 175° das β -Anthrapyridinchinon (I) erhalten. In Verfolg meiner spektroskopischen Untersuchungen über den Einfluß des Pyridin-Ringes im Anthracinon-Komplex habe ich die dem Chinizatin und 1.4-Dioxy-2,3-benzanthrachinon analogen β -Anthrapyridinchinone dargestellt und die Beobachtung gemacht, daß das β -ständige Stickstoffatom stärker farbvertiefend wirkt als das α -ständige. Aus der Gegenüberstellung der α - und β -Verbindungen in der Tabelle auf S. 939 ist die Verschiebung der Maxima der Absorptionsstreifen der β -Verbindungen gegen das rote Ende des Spektrums ersichtlich.

In der Natrium-Aluminiumchlorid-Schmelze zeigt das Cinchomeronsäure-anhydrid ein analoges Verhalten wie Chinolinsäure-anhydrid⁴⁾, indem es sich mit 1.4-kernhydroxylierten aromatischen Verbindungen in glatter Reaktion zu 5.8-Dioxy- β -anthrapyridinchinonen kondensieren läßt. Man erhält durch Kondensation von Cinchomeronsäure-anhydrid mit Hydrochinon 5.8-Dioxy- β -anthrapyridinchinon oder β -Pyrchinizarin⁵⁾ (II), mit 1.4-Dioxy-naphthalin 5.8-Dioxy-6,7-benz- β -anthrapyridinchinon oder 6,7-Benz- β -pyrchinizarin (III).



Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Grete Laube).

 β -Pyrchinizarin.

Ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Cinchomeronsäure-anhydrid (7.5 g) und Hydrochinon (5.5 g) wird in eine auf 180° erwärmte Schmelze von Natrium-Aluminiumchlorid (12.5 g: 62.5 g) unter kräftigem Rühren allmählich eingetragen und die Schmelztemperatur langsam auf 200° gesteigert. Nach dem Erkalten wird das dunkelrote Schmelzgut mit

¹⁾ B. 20, 1208 [1887].²⁾ B. 27, 1925 [1894].³⁾ Kirpal, Monatsh. Chem. 30, 357 [1909].⁴⁾ Raudnitz, B. 62, 509 [1929].⁵⁾ Niementovski, Frühling, Joszt, Roczniki Chemii 7, 218—219 [1927].

Substanz gelöst	in Kalilauge		in Schwefelsäure		in Schwefelsäure-Borsäure	
	Farbe	Absorption	Farbe	Absorption	Farbe	Absorption
α -Pyrchinizarin	violett	600.7, 561.5	carmoisin- rot	574, 532.2	rosa- rot	547.5, 506.5, 473.5
β -Pyrchinizarin	blau	618, 573	violett	undeutliche Streifen im Gelb-Grün	rot	559, 518.5, 483
6,7-Benz- α -pyrochinizarin .	rot- violett	586.5, 544	gelb- rot	einseitige Absorption von 590	orange	541.5, 503, 467
6,7-Benz- β -pyrchinizarin .	blau- violett	600.5, 555.5	wein- rot	undeutlich	orange	552, 513, 576

Wasser versetzt, wobei das β -Pyrchinizarin als Aluminat in Lösung geht. Das Filtrat dieser Lösung wird mit überschüssiger 20-proz. Natronlauge versetzt, wodurch sich das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd löst und das β -Pyrchinizarin als schwer lösliches Natriumsalz abscheidet. Filtriert und getrocknet, ist es ein blauschwarzes Pulver (Ausbeute 7.5 g, entspr. 49% d.Th.). Das Natriumsalz wird in wenig heißem Wasser aufgenommen und vorsichtig mit verd. Salzsäure versetzt. Das β -Pyrchinizarin scheidet sich dann als braunroter Niederschlag ab, der abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert wird. Das β -Pyrchinizarin bildet in reinem Zustand bronzefarbene Blättchen, die im Vakuum in leuchtend roten Schuppen sublimieren und bei 211° (unkorr.) schmelzen.

10.786 mg Sbst.: 0.562 ccm N (23° , 749 mm).
 $C_{13}H_9O_4N$. Ber. N 5.80. Gef. N 5.92.

6,7-Benz- β -pyrchinizarin.

Verschmilzt man in gleicher Weise 8 g 1,4-Dioxy-naphthalin und 7.5 g Cinchomeronsäure-anhydrid, so erhält man nach der Zersetzung der Schmelze eine dunkelrote Lösung, die das 6,7-Benz- β -pyrchinizarin als Aluminat enthält. Durch überschüssige Natronlauge wird das 6,7-Benz- β -pyrchinizarin als schwer lösliches Natriumsalz zur Abscheidung gebracht. Die Zerlegung des dunkelgefärbten Salzes geschieht in analoger Weise wie im vorhergehenden Versuch. Das aus Toluol umkristallisierte 6,7-Benz- β -pyrchinizarin bildet rotbraune Nadeln. Es ist im Vakuum in braunroten Nadeln sublimierbar und schmilzt bei 343° (unkorr.).

19.586 mg Sbst.: 0.812 ccm N (20° , 743 mm).
 $C_{17}H_9O_4N$. Ber. N 4.81. Gef. N 4.72.