

druck hat. In Übereinstimmung hiermit gelingt die vollständige Überführung von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Na_2CrO_4 und Cr_2O_3 nur bei hohem Glühen auf dem Gebläse.

MgO.

Verbindungen des MgO mit Na_2O wurden bis über 800° nicht gefunden.

ZnO.

Ein wasser-freies Zinkat ist nur von Rolla und Salani²²⁾ erwähnt worden, die die Zersetzungs-Spannung von geschmolzenem NaOH nach Zusatz von metallischem Zink bestimmten. Die von ihnen beobachteten Erscheinungen lassen sich jedoch auch durch eine Löslichkeit von ZnO in der Schmelze erklären. In Übereinstimmung mit Goudrian²³⁾ wurde gefunden, daß ZnO mit wasser-freiem NaOH nicht reagiert, bzw. daß die wasser-haltigen Zinkate beim Trocknen in NaOH und ZnO zerfallen.

I. 5 g NaOH und 0.854 g ZnO ergaben in 3 Stdn. bei 600° keine nennenswerte Wassermenge. — II. 5 g NaOH mit 10% H_2O lösten 1.0 g ZnO leicht auf; wurde jedoch alles Wasser durch Erhitzen ausgetrieben, so fiel alles ZnO wieder aus, was durch Abschöpfen der überstehenden Schmelze leicht festgestellt werden konnte.

In der Schmelze, die man nach der Einwirkung von Zink-Metall auf Natriumhydroxyd, wobei Wasserstoff entweicht, erhält, und die Na_2O enthalten muß, ist das ZnO offenbar deutlich löslich. Nach dem Lösen der Schmelze in Wasser findet man wohlausgebildete Krystalle von Zinkoxyd (Pyramiden), in denen nur noch Spuren (0.5% Na_2O) enthalten sind.

216. Fritz Mayer und Heinrich Günther: Über 2.7-Dimethyl-anthrachinon¹⁾.

(Eingegangen am 8. Mai 1930.)

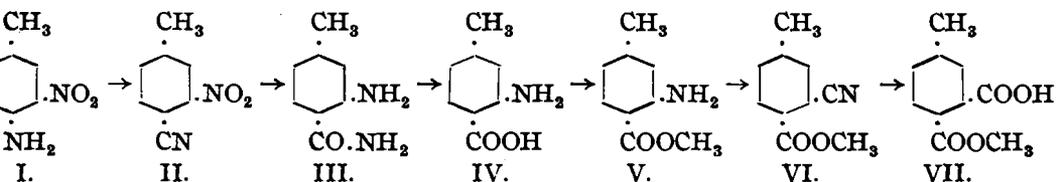
Chr. Seer²⁾ gibt gelegentlich einer Arbeit über alkylierte Anthrachinone eine Übersicht über Dimethyl-anthrachinone und Dimethyl-anthracene. Danach haben sich eine ganze Anzahl Forscher um das 2.7-Dimethyl-anthrachinon bemüht und finden für solches, das aber meist konstitutionell nicht sichergestellten Synthesen entstammt, Schmelzpunkte von $155-169^\circ$. Unsere Bemühung zu seiner Darstellung baut sich auf die Kondensation von β -Methyl-phthalsäure mit Toluol auf. Dazu war der Besitz größerer Mengen dieser Säure notwendig. Die ersten Versuche liefen auf das Studium der Oxydation von Methyl-naphthalinen mit Ozon hinaus. β -Methyl-naphthalin ergibt nur Phthalsäure, dagegen liefern 2.6- wie 2.7-Dimethyl-naphthalin die gesuchte Säure, aber in so geringen Mengen, daß an eine präparative Verwendung dieser Methode nicht zu denken war. Andererseits gelang es unter Verwendung des technisch leicht zugänglichen 1-Methyl-3-nitro-4-amino-benzols und unter Benutzung teilweise bekannter

²²⁾ Gazz. chim. Ital. 52, II 286—313 [1922].

²³⁾ Koningl. Akad. Wetensch. 28, 159—169 [1920].

¹⁾ Heinrich Günther, Studien in der Anthrachinon-Reihe, Dissertat. Frankfurt a. M., 1929. ²⁾ Monatsh. Chem. 32, 143 [1911].

Stufen³⁾ eine brauchbare Darstellungsweise auszuarbeiten, welche durch die folgenden Formelbilder gekennzeichnet ist:



Der Umweg über den Ester (V) ist nötig, weil sich substituierte *o*-Aminobenzoesäuren vielfach nicht durch Cyanidieren in die entsprechenden Nitrile überführen lassen, sondern in die Oxy-säuren⁴⁾ übergehen. Die Ausbeute an β -Methyl-phthalsäure, berechnet auf das Ausgangsmaterial (I), beträgt rund 45%.

Bei der Kondensation von β -Methyl-phthalsäure mit Toluol entstehen die beiden erwarteten Säuren:



nebeneinander; es gelingt aber auf einfache Weise, das durch Ringschluß daraus gebildete Gemisch von 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthrachinon zu trennen.

Nach Abschluß der Arbeit ist uns das Engl. Pat. 251270 mit Zusatz 253911 der I.-G. Farbenindustrie A.-G. ⁵⁾ bekannt geworden, in welchem die Synthese des 2.7-Dimethyl-anthrachinon aus 2.4.4'- oder 2.5.5'-Trimethyl-benzophenon nach einer auf die Arbeiten von Elbs aufgebauten katalytischen Methode durchgeführt wurde. Aus dem Anthracen-Derivat wurde, wie im Patent angegeben, 2.7-Dimethyl-anthrachinon erhalten. Ferner beschreiben neuerdings Diels und Alder⁶⁾ ein aus dem Bis-isoprenchinon A erhaltenes Dimethyl-anthrachinon, das mit dem 2.7-Derivat identisch ist. Endlich bringen G. T. Morgan und E. A. Coulson⁷⁾ kürzlich eine Mitteilung, wonach sie ähnlich wie in dem angeführten Patent, das sie offenbar übersehen haben, aus 2.4.4'-Trimethyl-benzophenon 2.7-Dimethyl-anthrachinon und aus diesem das zugehörige Anthrachinon-Derivat erhalten haben. In einer weiteren Arbeit haben die genannten Forscher⁸⁾ die Darstellung der β -Methyl-phthalsäure aus 1-Methyl-3-nitro-4-amino-benzol auf etwas andere Weise beschrieben. Unser Weg erscheint uns für die Darstellung größerer Mengen vorteilhafter. Bei der Kondensation von β -Methyl-phthalsäure-anhydrid mit Toluol wollen die beiden Forscher eine einheitliche 3.4'-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-6 vom Schmp. 164° erhalten haben. Unseres Erachtens scheint den H.Hrn. Morgan u. Coulson entgangen zu sein, daß sich ein Gemisch der beiden möglichen Säuren bildet. Sie erhalten zwar aus der von ihnen beschriebenen Säure vom Schmp. 164° 2.6-Dimethyl-anthrachinon vom Schmp. 242° aber „after repeated crystallisations“. Wir glauben annehmen zu sollen, daß sich das leichter lösliche 2.7-Dimethyl-anthrachinon in den Mutterlaugen befunden haben dürfte.

Von neuen Derivaten haben wir noch das 2.7- und auch 2.6-Dimethyl-anthron, ein Dinitroderivat des 2.7-Dimethyl-anthra-

³⁾ Niementowski, B. 21, 1535 [1888]; Blank, B. 29, 2377 [1896]; Findekle, B. 38, 3542 [1905].

⁴⁾ B. 21, 1799 [1888].

⁵⁾ C. 1928, II 1821.

⁶⁾ B. 62, 2348 [1929].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 2203.

⁸⁾ ebenda S. 2551.

chinons, dem wohl die Konstitution eines 1.8-Dinitroderivates zukommen dürfte, dargestellt; durch Reduktion entsteht aus dem letzteren das Diaminoderivat. Ferner haben wir die Anthrachinon-2.7-dicarbonsäure, das Diamino-2.7-dialdehydo-anthrachinon und 2.6-Dialdehydo-anthrachinon gewonnen.

Es gelingt weiter, in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze β -Methyl-phthalsäure-anhydrid mit Phenolen unmittelbar in verhältnismäßig guter Ausbeute zu Oxyverbindungen des β -Methyl-anthrachinons zu kondensieren. So entstand mit Brenzcatechin das 2-Methyl-5.6- (oder 7.8-)dioxy-anthrachinon⁹⁾ und das 2-Methyl-6.7-dioxy-anthrachinon, mit Hydrochinon das 2-Methyl-5.8-dioxy-anthrachinon, endlich mit Resorcin eine Verbindung, die entweder 2-Methyl-5.7- oder -6.8-dioxy-anthrachinon sein muß. Die Konstitution geht aus einer Arbeit von Marchlewski¹⁰⁾ hervor, der *p*-Toluylsäure mit 3.5-Dioxy-benzoesäure kondensierte, wobei das 2-Methyl-5.7-dioxy-anthrachinon entstehen muß. Da dieses mit der aus Resorcin erhaltenen Verbindung nicht identisch ist, so kommt unserem Produkt die Konstitution eines 2-Methyl-6.8-dioxy-anthrachinons zu.

Die Kondensation mit Oxy-hydrochinon liefert 2-Methyl-5.6.8- (oder 5.7.8-)trioxy-anthrachinon. Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn man 2-Methyl-5.8-dioxy-anthrachinon nach Thiele-Winter¹¹⁾ über das Dichinon in das Triacetat verwandelt und letzteres verseift. Entfernt man durch Behandeln mit Ammoniak und Hydrosulfit eine Hydroxylgruppe, so gelangt man zu einem Methyl-dioxy-anthrachinon, welches mit dem aus Resorcin und β -Methyl-phthalsäure-anhydrid erhaltenen identisch ist. Danach kommt dem Trioxyderivat die Formel eines 2-Methyl-5.6.8-trioxy-anthrachinons zu.

Beschreibung der Versuche.

Ozonisierung von 2.6-Dimethyl-naphthalin.

5 g 2.6-Dimethyl-naphthalin wurden in Eisessig-Lösung, der wenige Tropfen Wasser zugesetzt waren, 3 Tage ozonisiert¹²⁾. Nach dem Abdampfen des Eisessigs wurde das zurückgebliebene Öl mit 10-proz. Sodalösung ausgezogen. Der dunkelbraune Soda-Auszug wurde mit Tierkohle behandelt, filtriert, mit Salzsäure angesäuert und die Lösung ausgeäthert. Der Äther-Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen, wobei etwas Öl ungelöst blieb. Nach dem Verdampfen des Wassers hinterblieb in äußerst geringer Menge eine schmierige Kruste, welche auf Ton gepreßt und mit wenig kaltem Benzol verrieben wurde. Die Substanz wurde aus Toluol 2-mal umkrystallisiert und erwies sich ihrem Schmelzpunkt und ihrer Krystallform nach als β -Methyl-phthalsäure.

Ozonisierung von 2.7-Dimethyl-naphthalin.

20 g 2.7-Dimethyl-naphthalin wurden 3 Tage ozonisiert und wie oben aufgearbeitet. Das Endprodukt erwies sich als β -Methyl-phthalsäure,

⁹⁾ vergl. Niementowski, B. 33, 1631 [1901].

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 63, 1142 [1893].

¹¹⁾ vergl. auch Dimroth, A. 411, 345 [1916].

¹²⁾ Ozon-Apparat nach Siemens & Halske mit 6 Ozon-Röhren.

die wieder durch Misch-Schmelzpunkt als solche identifiziert werden konnte. Ausbeute sehr gering.

Darstellung der β -Methyl-phthalsäure.

3-Nitro-4-tolunitril: 152 g 3-Nitro-4-toluidin (1 Mol.) werden mit 400 ccm konz. Salzsäure und 250 ccm Wasser 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur durchgerührt und mit 69 g Nitrit, in 300 ccm Wasser gelöst, zwischen 10° und 20° diazotiert. Die nötigenfalls filtrierte Diazolösung wird unter Rühren in die 30–40° warme Kupfercyanür-Lösung einfließen lassen, wobei sich das Nitril als gelbroter Niederschlag ausscheidet. Die Cyanür-Lösung wird aus 250 g Kupfersulfat in 11 Wasser und 225 g Cyanatrium in 11 Wasser bei 60–70° hergestellt. Das Nitril saugt man ab, wäscht mit warmem Wasser gut aus und verarbeitet es feucht weiter.

1-Methyl-3-amino-benzol-4-carbonsäure: Das aus 1 Mol. 3-Nitro-4-toluidin erhaltene Nitril wird in 1.5 l Wasser aufgeschlämmt und nach Zusatz von 30 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt. Unter Rühren werden 300 g Eisenfeile in Anteilen eingetragen und die Lösung 8 Stdn. im Sieden gehalten. Zur Verseifung des entstandenen Säure-amids trägt man 150 g Kaliumhydroxyd, in wenig Wasser gelöst, in die Reduktionsflüssigkeit ein und erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Die Lösung wird vom Eisenschlamm abfiltriert und die Amino-säure im Filtrat mit Salzsäure vorsichtig ausgefällt. Durch nochmaliges Auskochen des Eisenschlammes mit Wasser und Ansäuern des Filtrats kann noch etwas Amino-säure erhalten werden. Ausbeute 112 g = 74% d. Th.

Methylester der 1-Methyl-3-amino-benzol-4-carbonsäure: 30 g der Säure werden mit der 6–8-fachen Menge Methylalkohol zum Sieden erhitzt und 8 Stdn. Chlorwasserstoff eingeleitet. Schon bei geringer Abkühlung erstarrt die eingeengte Flüssigkeit zu einem Krystallkuchen des Chlorhydrats des Esters. Nach dem Erkalten wird abgenutscht und durch Verreiben mit eiskalter Sodalösung 1:10 zum Aminosäure-ester umgesetzt. Ausbeute 26 g = 80% d. Th.

1-Methyl-3-cyan-benzol-4-carbonsäure-methylester: 41.5 g 1-Methyl-3-amino-benzol-4-carbonsäure-methylester werden mit 100 ccm Wasser aufgeschlämmt, vorsichtig 38.5 g Schwefelsäure (spezif. Gew. 1.84) zutropfen lassen und auf 750 ccm aufgefüllt. Hierzu läßt man bei Eiskühlung und unter Rühren eine Lösung von 17.5 g Nitrit in 100 ccm Wasser zufließen und filtrierte. Die Diazolösung läßt man unter Rühren in die 30–40° warme, aus 125 g Kupfersulfat, 115 g Cyanatrium und je 500 ccm Wasser hergestellte Kupfercyanür-Lösung einlaufen, wobei sich das Nitril als brauner Niederschlag abscheidet. Man filtrierte, trocknet und destilliert das Nitril, welches bei 284–290° übergeht. Schmp. 68° (Literatur: 68°). Ausbeute 35.1 g = 78% d. Th.

β -Methyl-phthalsäure: 30 g 1-Methyl-3-cyan-benzol-4-carbonsäure-methylester werden mit 300 ccm 15-proz. Kalilauge verseift, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird von geringen Verunreinigungen abfiltriert, die β -Methyl-phthalsäure in Äther geschüttelt, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert, wobei die Methyl-phthalsäure als farblose Krystallmasse hinterbleibt. Ausbeute 28.5 g = 95% d. Th.

β -Methyl-phthalsäure-anhydrid: Erhitzt man 28 g β -Methyl-phthalsäure im Ölbad auf 165°, bis kein Wasser mehr entweicht, so erstarrt die Schmelze beim Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse, die nach dem Umlösen aus Methylalkohol den Schmelzpunkt des Anhydrids der β -Methyl-phthalsäure 92° zeigt. Ausbeute 25 g = 99% d. Th.

Kondensation von Toluol mit β -Methyl-phthalsäure-anhydrid.

Zu 30 g Anhydrid wurden 200 g Toluol und 60 g AlCl_3 gegeben, die Mischung 2 Tage gerührt und $\frac{1}{2}$ Tag auf 40–50° erwärmt. Dann wurde zersetzt und das Toluol abgeblasen. Die Reinigung des entstandenen Säuregemisches geschah durch wiederholtes Lösen in Sodaaflösung 1:10 und Ausfällen mit Salzsäure; jedoch gelang es erst jedesmal nach 8-tägigem Stehen der eisgekühlten Lösung, die Säuren in fester, filtrierbarer Form zu erhalten. Ausbeute 30 g = 70% d. Th. Versuche, die Säuren durch Krystallisation, Überführen in die Salze oder Ester usf. zu trennen, sind bisher nicht geglückt.

Ringschluß des Gemisches der Säuren zum 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthrachinon.

12 g Gemisch wurden in 60 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen und 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung, deren Farbe von gelb nach dunkelrot umschlug, wurde in Wasser gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand wurde mit Ammoniak erwärmt, abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen. Ausbeute 9 g = 82% d. Th.

Trennung der beiden Dimethyl-anthrachinone.

I. Methode: Trennung mittels 96-proz. Alkohols: Das Rohprodukt wurde mit 96-proz. Äthylalkohol aufgekocht. 2.6-Dimethyl-anthrachinon, das in der Hitze teilweise gelöst war, schied sich in der Kälte als unlöslich aus; das 2.7-Dimethyl-anthrachinon blieb in Lösung. Das 2.6-Dimethyl-anthrachinon ist nach 3–4-maligem Umkrystallisieren aus Benzol rein und bildet lange, gelbe Nadeln, die bei 236–237° schmelzen (Literatur: 236–237°). Das Filtrat dampft man vollkommen ein; der Rückstand ist 2.7-Dimethyl-anthrachinon, das man mehrfach aus Ligroin umkrystallisiert. Es bildet reingelbe, verfilzte Nadeln, die bei 162° konstant schmelzen. (I. G. Farbenindustrie A.-G., Engl. Pat. 251270: Schmp. 169°¹³), farblos; Diels und Alder: Schmp. 169°, gelb; Morgan und Coulson: 170° korr., farblos).

II. Methode: Trennung mittels Petroläthers: Zieht man das Dimethyl-anthrachinon-Gemisch mit siedendem Petroläther (Sdp. 60°) 6–8-mal aus, so geht nur das 2.7-Derivat in Lösung und krystallisiert im Filtrat in der Kälte sofort in gelben Nadeln aus. Man erhält auf diese Weise das 2.7-Dimethyl-anthrachinon sofort in sehr reiner Form, weshalb diese Methode für die Darstellung des 2.7-Derivates der ersteren vorzuziehen ist. Nach dem Umlösen aus Ligroin zeigt es wieder den Schmp. 162°.

Das 2.6-Dimethyl-anthrachinon bleibt als Rückstand ungelöst und wurde aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Es zeigt den Schmp. 236–237°.

¹³) Wir finden an einem freundlichst zur Verfügung gestellten Präparat 165°.

Der Anteil der beiden Isomeren ist der gleiche, so daß man aus 30 g Gesamtausbeute etwa je 13.5—14.5 g erhält.

2.6-Derivat (Schmp. 236—237°): 3.252 mg Sbst.: 9.715 mg CO₂, 1.545 mg H₂O.
C₁₆H₁₂O₂ (236.1). Ber. C 81.32, H 5.12. Gef. C 81.52, H 5.32.

2.7-Derivat (Schmp. 162°): 2.720 mg Sbst.: 8.105 mg CO₂, 1.320 mg H₂O.
Ber. C 81.32, H 5.12. Gef. C 81.29, H 5.43.

2.6-Dimethyl-anthron: 0.5 g 2.6-Dimethyl-anthrachinon wurden mit 0.5 g Zinn und 5 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und im Verlauf einer Stunde 2.5 ccm konz. Salzsäure zutropfen lassen. Am Ende der Reduktion war alles Dimethyl-anthrachinon in Lösung gegangen, und die nicht ganz klare rote Flüssigkeit wurde filtriert. Beim Verdünnen des Filtrats mit etwa 12 ccm Wasser fiel das Anthron aus, das sich aus Ligroin umkrystallisieren ließ. Blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 149°. Ausbeute 0.4 g.

3.795 mg Sbst.: 12.03 mg CO₂, 2.22 mg H₂O.
C₁₆H₁₄O (222.11). Ber. C 86.45, H 6.35. Gef. C 86.45, H 6.55.

2.7-Dimethyl-anthron: Der Versuch wurde entsprechend der Darstellung des 2.6-Dimethyl-anthrons ausgeführt. Nach Verdünnen des rot gefärbten Filtrats mit Wasser fiel das Anthron aus, das aus Methylalkohol in fast farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 171° (weich bei 164°) krystallisiert erhalten wurde.

3.890 mg Sbst.: 12.27 mg CO₂, 2.16 mg H₂O.
C₁₆H₁₄O (222.11). Ber. C 86.45, H 6.35. Gef. C 86.02, H 6.21.

2.7-Dimethyl-anthracen: 3 g 2.7-Dimethyl-anthrachinon wurden mit 8 g Zinkstaub vermischt, 15 ccm Ammoniak und 8 ccm Wasser zugegeben und auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung war zu Beginn der Reaktion rot gefärbt, wurde aber nach längerem Erhitzen bei zeitweiligem Zusatz von Ammoniak völlig farblos. Es wurde heiß abgesaugt, der graue, zinkhaltige Rückstand an der Luft getrocknet. Alsdann wurde er 5—6-mal mit siedendem Alkohol ausgezogen und die alkohol. Lösung etwa zur Hälfte eingedampft. Beim Erkalten der Lösung schied sich der größte Teil des Anthracens in glänzenden Blättchen aus, welche aus Benzol umkrystallisiert wurden. Schmp. konstant 231—232°. (I.-G. Farbenindustrie A.-G., Engl. Pat. 251270: 240⁰¹⁴); Morgan und Coulson: 241°, korr.) Durch Sublimation erhält man blau fluoreszierende, farblose Blättchen. Das Filtrat wurde völlig eingedampft, der Rückstand mit Natronlauge ausgekocht und das so erhaltene gelbe Produkt nochmals zur Trennung vom Anthrachinon verköpft. Auf diese Weise wurde noch ein kleiner Teil Anthracen gewonnen.

2.463 mg Sbst.: 8.380 mg CO₂, 1.575 mg H₂O.
C₁₆H₁₄ (206.11). Ber. C 93.16, H 6.84. Gef. C 92.83, H 7.16.

Anthrachinon-2.7-dicarbonensäure: 1.5 g 2.7-Dimethyl-anthrachinon wurden mit 12 ccm Salpetersäure vom spezif. Gew. 1.10 unter Druck 5—6 Stdn. auf 155° erhitzt. Das erhaltene Produkt wurde abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen. Die Dicarbonensäure konnte aus Chinolin umkrystallisiert werden und bildet schwach gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt oberhalb 360° (gleiche Angabe bei Morgan und Coulson) liegt. Das

¹⁴) Wir finden an einem freundlichst zur Verfügung gestellten Präparat den Schmp. 236°.

Natriumsalz der Säure löst sich sehr leicht in Wasser im Gegensatz zu dem der 2.6-Dicarbonensäure, das in heißem Wasser nur schwer löslich ist.

0.1004 g Sbst.: 0.2389 g CO₂, 0.0261 g H₂O.

C₁₆H₈O₆ (296.1). Ber. C 64.84, H 2.72. Gef. C 64.90, H 2.91.

1.8-Dinitro-2.7-dimethyl-anthrachinon: 3 g 2.7-Dimethyl-anthrachinon wurden in Monohydrat gelöst und zur Lösung unter Eiskühlung tropfenweise 8.6 g Mischsäure mit 30% Salpetersäure-Gehalt unter dauerndem Schütteln zugegeben. Gegen Ende der Reaktion entstand ein gelber Niederschlag. Die Mischung wurde unter Verschluss 24 Stdn. unter zeitweiligem Umschütteln sich selbst überlassen. Die ursprünglich dunkelrote Lösung wurde allmählich gelb und schließlich farblos. Beim Einrühren in viel Wasser entstand ein gelber Niederschlag. Er wurde zur Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser ausgekocht und mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagierte. Um das Produkt von möglicherweise gebildeten Isomeren zu befreien¹⁵⁾, wurde 1 Tl. Nitroderivat mit 3 Tln. Natriumbisulfit und 50 Tln. Wasser 5 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, abfiltriert und getrocknet. Beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man schwach gelbe Nadelchen, deren Schmelzpunkt oberhalb 360° liegt. Ausbeute 4 g = 95% d. Th.

3.730 mg Sbst.: 0.287 ccm N (25°, 753 mm).

C₁₆H₁₀O₆N₂ (326.0). Ber. N 8.59. Gef. N 8.73.

1.8-Diamino-2.7-dimethyl-anthrachinon: 5 g 1.8-Dinitro-2.7-dimethyl-anthrachinon wurden mit etwas Alkohol zu einer Paste verrieben und diese in eine Natriumsulfid-Lösung (15 g Sulfid und 250 ccm Wasser) eingetragen. Die Mischung wurde 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Farbe allmählich über braun nach dunkelrot umschlägt. Nach dem Erkalten wird das Produkt abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Das Rohprodukt, das man durch Ausziehen mit Benzol reinigen kann, zeigt nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und Sublimation im Hochvakuum einen Schmelzpunkt von 271° und bildet rote Nadeln. Ausbeute fast quantitativ.

2.960 mg Sbst.: 0.270 ccm N (22°, 748 mm).

C₁₆H₁₄O₂N₂ (266.0). Ber. N 10.52. Gef. N 10.39.

Das Dibenzoyl-Derivat hat den Schmp. 260°.

Dianil des Anthrachinon-2.6-dialdehyds: 3 g 2.6-Dimethyl-anthrachinon wurden mit 4 g Anilin und 1.2 g wasser-freiem Kaliumcarbonat in 18 g Nitrobenzol 3 Stdn. am Rückflußkühler im Sieden gehalten. Dabei schlägt die gelbe Lösungsfarbe nach braun um. Nach dem Filtrieren der heißen Lösung wurde durch Fällen mit Alkohol ein schmutzig-braunes Produkt erhalten, welches mehrmals mit Toluol heiß ausgezogen wurde. Beim Erkalten der auf die Hälfte eingengten Toluol-Auszüge krystallisierte ein gelbes Produkt aus, welches aus Toluol umkrystallisiert wurde und gelbe Nadeln vom Schmp. 247° bildet. Die Lösungsfarbe dieses Dianils in konz. Schwefelsäure ist gelb, die Küpe oliv gefärbt.

2.850 mg Sbst.: 0.171 ccm N (20°, 747 mm).

C₂₈H₁₈O₂N₂ (414.15). Ber. N 6.77. Gef. N 6.87.

¹⁵⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 399741.

Anthrachinon-2.6-dialdehyd: 1 g Dianil wurde mit 20 g Eisessig und 2 g konz. Salzsäure 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und heiß abgesaugt. Im Filtrat schied sich beim Erkalten ein braunes Produkt aus, welches mit Natriumbisulfit mehrmals ausgezogen wurde. Beim Kochen der Bisulfit-Auszüge mit konz. Salzsäure fielen gelbbraune Flocken aus, welche aus Eisessig umkrystallisiert wurden und dann gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 281° bildeten. Die Lösungsfarbe dieses Dialdehyds in konz. Schwefelsäure ist gelb, die Küpe grün gefärbt. Löst man etwas Dialdehyd in wenig heißem Nitro-benzol auf und gibt Phenyl-hydrazin zu, so scheidet sich das in glänzenden violettroten Nadeln krystallisierende Phenyl-hydrazon aus.

2.424 mg Subst.: 6.453 mg CO₂, 0.668 mg H₂O.

C₁₈H₈O₄ (264.06). Ber. C 72.71, H 3.05. Gef. C 72.60, H 3.08.

Dianil des 1.8-Diamino-anthrachinon-2.7-dialdehyds: 3 g 1.8-Diamino-2.7-dimethyl-anthrachinon und 5 g Anilin wurden in 20 g Nitro-benzol heiß gelöst und unter Zusatz von 1.5 g Kaliumcarbonat 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösungsfarbe schlug von rot nach blauviolett um; es wurde heiß filtriert und das Filtrat mit viel Alkohol versetzt. Dabei fiel das Kondensationsprodukt aus. Das so erhaltene violette Pulver wurde im Soxhlet-Apparat mit Aceton ausgezogen, der Aceton-Rückstand läßt sich dann aus Benzol umkrystallisieren und bildet blaurote Nadeln vom Schmp. 214°. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist gelb, die Küpe blau gefärbt.

3.503 mg Subst.: 0.372 ccm N (19°, 751 mm).

C₂₈H₂₀O₂N₄ (444.19). Ber. N 12.61. Gef. N 12.26.

1.8-Diamino-anthrachinon-2.7-dialdehyd: 1 g Dianil wurde mit 20 g Eisessig und 2 g konz. Salzsäure 1 Stde. gekocht. In der filtrierten, erkalteten Lösung schied sich ein blaues Produkt aus, welches, aus Nitro-benzol umkrystallisiert, blaurote Nadeln vom Schmp. über 300° bildet. Der Dialdehyd zeigt in Schwefelsäure eine gelbbraune Färbung, seine Küpe ist blau. Beim Versetzen einer Lösung des Dialdehyds in Nitro-benzol mit Phenyl-hydrazin bildet sich sofort ein schwer lösliches Phenyl-hydrazon, welches in violettroten Nadeln krystallisiert.

2.864 mg Subst.: 0.244 ccm N (21°, 750 mm).

C₁₈H₁₀O₄N₂ (294.10). Ber. N 9.53. Gef. N 9.76.

Kondensation von β-Methyl-phthalsäure-anhydrid mit Brenzcatechin.

5 g β-Methyl-phthalsäure-anhydrid und 5 g Brenzcatechin wurden bei 160° in eine Schmelze von 25 g Aluminiumchlorid und 5 g Kochsalz eingebracht und 45 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Eis und Salzsäure zersetzt und mit viel Wasser aufgekocht, bis die Brocken sich in braunrote Flocken zerteilten, welche im Soxhlet-Apparat mit Alkohol ausgezogen wurden. Der Alkohol-Auszug wurde vom Alkohol befreit und der Rückstand mit Benzol ausgezogen, wobei das 2-Methyl-5.6- oder -7.8-dioxy-anthrachinon in Lösung (A) ging und ein Rückstand blieb (B). Nach dem Abdunsten der Benzol-Lösung A wurde der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhielt das Alizarin-Homologe so in Gestalt orangeroter, büschelförmig gruppierter Nadeln vom Schmp.

217⁰ (Literatur: 216⁰). Die Lösungsfarbe in Ammoniak ist kirschrot, in Schwefelsäure blutrot und in Alkali violett. Ausbeute 1.5 g.

Der Rückstand des Benzol-Auszuges B, der das 2-Methyl-6.7-dioxy-anthrachinon enthält, wurde aus Nitro-benzol, sodann aus viel Eisessig umkrystallisiert, wobei man gelbe, sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 330—340⁰ (Literatur: 320—340⁰) erhält. Das Produkt schwärzt sich beim Schmelzen, weshalb kein scharfer Schmelzpunkt zu erkennen war. Die Lösungsfarbe in Ammoniak ist violett, in Schwefelsäure kirschrot und in Alkali grünblau. Ausbeute 2.0 g.

Kondensation von β -Methyl-phthalsäure-anhydrid mit Resorcin: 2-Methyl-6.8-dioxy-anthrachinon.

10 g β -Methyl-phthalsäure-anhydrid wurden mit 10 g Resorcin, 50 g Aluminiumchlorid und 10 g Kochsalz bei 160⁰ kondensiert und aufgearbeitet. Das braune Produkt wurde im Soxhlet-Apparat mit Aceton ausgezogen. Beim Verdampfen des Acetons blieb eine dunkelbraune Schmiere zurück, welche, wieder mit Aceton angerieben, in ein gelbbraunes Pulver zerfiel. Es wurde aus Eisessig umkrystallisiert und bildete dann gelbe Nadeln vom Schmp. 297⁰. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist blutrot, in Alkali und in Ammoniak kirschrot.

4.112 mg Sbst.: 10.655 mg CO₂, 1.518 mg H₂O.
C₁₆H₁₀O₄ (254.08). Ber. C 70.85, H 3.97. Gef. C 70.67, H 4.13.

Kondensation von β -Methyl-phthalsäure-anhydrid mit Hydrochinon.

In eine Schmelze von 10 g Natriumchlorid und 50 g Aluminiumchlorid wurde unter Rühren bei 160⁰ ein Gemisch von 10 g β -Methyl-phthalsäure-anhydrid und 10 g Hydrochinon eingetragen. Dann wurde die Temperatur auf 190⁰ gesteigert und dabei etwa 3 Stdn. gehalten. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure und Kochen mit viel Wasser schied sich das Produkt in Form roter Flocken ab. Zur Reinigung wurde im Soxhlet-Apparat mit Aceton ausgezogen; man erhält auf diese Weise das 2-Methyl-5.8-dioxy-anthrachinon sofort in reiner Form und in einer Ausbeute von 11.7 g = 70.4% d. Th. Die aus Eisessig umkrystallisierte Verbindung bildet rote Nadeln vom Schmp. 175⁰ (Literatur: 165⁰, nach Sublimation 175⁰).

2-Methyl-5.6.8-triacetyl-trioxy-anthrachinon.

3.5 g 2-Methyl-5.8-dioxy-anthrachinon wurden in der Reibschale mit 10 ccm Eisessig und 7 g Bleitetraacetat so lange verrieben (15 Min.), bis eine Probe sich in wenig kaltem Eisessig löste und die Lösung auf Zusatz von Wasser sich nicht trübte. Dann wurde abgesaugt, mit wenig Eisessig nachgespült und mit Wasser gewaschen. Alsdann wurde im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Das so erhaltene Dichinon wurde dann mit Essigsäure-anhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure kurz erwärmt. Dabei ging ein Teil in Lösung, und die anfangs rote Farbe schlug nach gelb um. Es wurde nun rasch filtriert; aus dem erkalteten Filtrat krystallisierte das Triacetat aus. Nach dem Abfiltrieren wurde die Mutterlauge auf Eis gegossen, wobei sich noch etwas Triacetat ausschied. Die

Verbindung bildet nach dem Umlösen aus Eisessig gelbe, rechteckige Kristalle vom Schmp. 196—197° (weich bei 191°).

4.185 mg Sbst.: 9.784 mg CO₂, 1.548 mg H₂O.

C₂₁H₁₆O₈ (396.13). Ber. C 63.62, H 4.07. Gef. C 63.76, H 4.14.

2-Methyl-5.6.8-trioxy-anthrachinon.

1.2.4-Triacetylderivat wurden mit konz. Schwefelsäure bis zur völligen Lösung schwach erwärmt und sodann in Wasser eingegossen. Dabei fiel die Trioxyverbindung in roten Flocken aus, welche, aus Nitro-benzol umkristallisiert, rote Nadeln vom Schmp. 243° bildet. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rosarot, in Ammoniak und Alkali blutrot.

2.480 mg Sbst.: 6.075 mg CO₂, 0.865 mg H₂O.

C₁₈H₁₀O₈ (270.08). Ber. C 66.65, H 3.73. Gef. C 66.83, H 3.90.

Durch unmittelbare Kondensation von β-Methyl-phthalsäure-anhydrid mit Oxy-hydrochinon mittels der vorher mehrfach beschriebenen Methode mit Aluminiumchlorid und Kochsalz wurde dasselbe Produkt in einer Ausbeute von 51% erhalten.

2-Methyl-6.8-dioxy-anthrachinon.

1 g Trioxyverbindung wurden in 10 ccm konz. Ammoniak, 300 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol gelöst. Unter Rühren wurde bei Zimmer-Temperatur Natriumhydrosulfit in kleinen Teilen zugegeben, bis die gelbe Lösungsfarbe mit roter Blume bestehen blieb. Dann wurde rasch filtriert und das Filtrat mit verd. Salzsäure langsam angesäuert. Das Dioxy-methyl-anthrachinon fiel in gelben Flocken aus, welche abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert wurden. Es sind gelbe Nadeln vom Schmp. 297°. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist blutrot, in Alkali und Ammoniak kirschrot. Ausbeute 0.88 g = 92% der Theorie.

1.030 mg Sbst.: 2.680 mg CO₂, 0.385 mg H₂O.

C₁₈H₁₀O₄ (254.08). Ber. C 70.85, H 3.97. Gef. C 70.98, H 4.18.

Das Dioxyderivat ist identisch mit demjenigen, das man durch Kondensation von β-Methyl-phthalsäure-anhydrid mit Resorcin erhält. (Misch-Schmp. und Vergleich der Lösungsfarben.)

Frankfurt a. M., April 1930.

217. Fritz Mayer, E. Fleckenstein und H. Günther: Studien in der Benzanthron-Reihe¹⁾.

(Eingegangen am 8. Mai 1930.)

In einer Arbeit von F. Mayer und A. Sieglitz²⁾ „Untersuchungen und Ringschlüsse in der Reihe der Methyl-naphthaline“ sind zwei Ketone beschrieben, welche aus 1-Methyl-naphthalin-4-carbonsäurechlorid und 2-Methyl-naphthalin-1-carbonsäurechlorid durch Einwirkung auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder aus Benzoylchlorid

¹⁾ vergl. die Dissertationen der HHrn. Ernst Fleckenstein, Studien in der Reihe der Methyl-naphthaline, Frankfurt a. M. 1923, und Heinrich Günther, Studien in der Anthrachinon-Reihe, Frankfurt a. M. 1928.

²⁾ B. 55, 1835 [1922].