

Zusammenfassend ist zu sagen: Die frei zur Geltung kommende NR₂-Gruppe in aromatischer Bindung wirkt in Ionen¹⁶⁾ in der Regel stärker bathochrom als eine gleichständige OR-Gruppe. Sechsring-schließende oder unmittelbar am Zentralatom befindliche NR-, O-, S-Atome oder Gruppen haben zwar hypsochrome oder nur noch schwach bathochrome Wirkung, behalten aber ihren Auxochrom-Charakter, da sie in Kationen ionen-stabilisierend wirken.

Den Assistenten, Hrn. Dr. Quint und Dr. Schommer danken wir für geschickte Hilfe bei dieser Arbeit.

260. Fritz Mayer, Otto Stark und Karl Schön¹⁷⁾: Über 1.4-Dioxyverbindungen des 2-Acetyl-anthrachinons aus 4-Acetyl-phthalsäure.

(Eingegangen am 30. Juli 1932.)

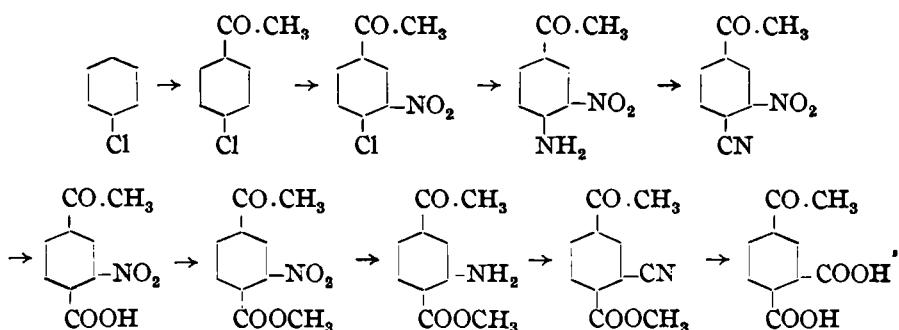
Für den Kermesfarbstoff ist die Struktur eines 1.3.4.6-Tetraoxy-8-methyl-5-carboxy-2-acetyl-anthrachinons festgestellt worden, für den Farbstoff Lac-dye läßt sich aus den unabgeschlossenen Arbeiten von Dimroth und Goldschmidt eine Anthrachinon-keton-Formel in Erwägung ziehen. Es erschien deshalb von Interesse, gegenüber diesen Naturfarbstoffen die Eigenschaften einfacher, bisher noch unbekannter Oxyverbindungen des 2-Acetyl-anthrachinons kennen zu lernen, und festzustellen, welche Farbänderung die Einführung einer β-ständigen Acetylgruppe in das Chinizarin-Molekül bewirkt. Mit Hilfe der 4-Acetyl-phthalsäure haben wir u. a. das 2-Acetyl-5.8-dioxy-anthrachinon aufgebaut. Die Lösungsfarbe ist gegenüber dem Chinizarin (in konz. Schwefelsäure) von rosafarben nach rotviolett verschoben, während Kermes, den wir der Freundlichkeit von H. Dimroth verdanken, noch etwas mehr blaustrichig ist. Die Absorptionsbanden der drei Verbindungen in Alkohol liegen, an einem einfachen Spektroskop beobachtet, bei Chinizarin Maximum etwa 516 mμ und 505 mμ, bei 2-Acetyl-5.8-dioxy-anthrachinon Maximum etwa 530 mμ und 505—496 mμ, bei Kermes Maximum etwa 535 mμ und 495—460 mμ. Demnach sind die Maxima des Chinizarins in den beiden Acetyl-verbindungen nach der blauen Seite des Spektrums verschoben, während noch ein neues, bei 530 mμ bzw. 535 mμ hinzutritt. Trotz der erheblichen Unterschiede zwischen der Konstitution unseres Produktes und Kermes ist die Wirkung der Acetylgruppe ziemlich gleichmäßig.

Synthesen in dieser nunmehr mit gewisser Beschränkung zugänglichen Verbindungsklasse sind von dem Besitz von 4-Acetyl-phthalsäure ab-

¹⁶⁾ Daß in nicht-ionoiden Körpern diese Auxochrome keine wesentliche Wirkung haben, wurde schon Journ. prakt. Chem. [2] 109, 274 [1925] gezeigt.

¹⁷⁾ betreffs Einzelheiten vergl. die demnächst erscheinende Dissertation von Karl Schön, Frankfurt a. M.

hängig, welche sich auf Grund folgender Reaktionschemas darstellen läßt:



wobei uns die Erfahrungen bei der Synthese von 3- und 4-Methyl-phthalsäure²⁾ zugute kamen. An zwei Punkten der Synthese waren wir bemüht, den Weg abzukürzen: Ein Versuch aus 1-Acetyl-3-nitro-4-nitrilo-benzol durch Reduktion und Cyanidierung 1-Acetyl-3,4-dinitrilo-benzol zu gewinnen, war nicht aussichtsreich; auch die gleichzeitige Reduktion und Verseifung des 1-Acetyl-3-nitro-4-nitrilo-benzols zu 4-Acetyl-2-amino-benzol-1-carbonsäure bietet keinen Vorteil, weil die letztere Säure sich nicht in der Reaktion nach Sandmeyer zu dem Cyan-Derivat umsetzen läßt und die Esterifizierung, welche erst die Cyanidierung ermöglicht, mit sehr schlechter Ausbeute verläuft. Somit bleibt der von uns ausgearbeitete Weg als bisher beste Möglichkeit; er gestattet aber allgemein den Aufbau von Acyl- und Aroyl-phthalsäuren; so ist jüngst auch die Darstellung von Benzophenon-tetracarbonsäuren auf diesem Wege gelungen.

Das Kondensationsvermögen der 4-Acetyl-phthalsäure ist gegenüber dem der Phthalsäure wesentlich geringer. Wir haben aus ihr noch 2-Acetyl-5- oder 7-(oder Gemisch)-5,8-dioxy-anthrachinon und 2-Acetyl-5,8-dioxy-6,7-benzoanthrachinon dargestellt.

Beschreibung der Versuche.

1-Acetyl-4-chlor-benzol³⁾. Ansatz: 360 g Chlor-benzol, 320 g Acetylchlorid, 650 ccm Schwefelkohlenstoff, dazu 540 g Aluminiumchlorid, Stehenlassen über Nacht, mehrere Stunden zum Sieden erhitzen, Aufarbeiten. Sdp.₁₃ 108—111°. Ausbeute 400 g.

1-Acetyl-4-chlor-3-nitro-benzol. Ansatz: 38 g 1-Acetyl-4-chlor-benzol, 160 g Monohydrat, Temp. —12°, dazu innerhalb 1 Stde. unter Rühren 68 g eines Gemisches von 70% konz. Schwefelsäure und 30% Salpetersäure. Weiterröhren bei —10° während 6 Std., Aufarbeiten. Gelbliche Nadeln (aus Methanol), Schmp. 104°, Ausbeute 38 g und 2.6 g 4-Chlor-3-nitro-benzoësäure.



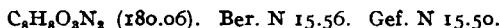
²⁾ Fritz Mayer u. Heinrich Günther, B. 63, 1455 [1930]; Fritz Mayer u. Otto Stark, B. 64, 2003 [1931].

³⁾ F. Straus u. A. Ackermann, B. 42, 1812 [1909].

Die Oxydation des Ketons (4.6 g Keton, 10 g Magnesiumsulfat, 100 ccm Wasser, dazu 6.3 g Kaliumpermanganat in konz. Lösung innerhalb 3 Stdn.) ergab die 4-Chlor-3-nitro-benzoësäure vom Schmp. 181°.

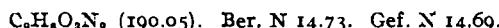
Das Semicarbazon des Ketons schmilzt bei 256—257° (gelbe Nadeln aus Eisessig).

1-Acetyl-3-nitro-4-amino-benzol. 6 g Nitro-keton wurden in 20 ccm mit Ammoniak gesättigtem Benzol gelöst und mit 10 ccm 25-proz. wäßrigem Ammoniak im Bombenrohr 7—8 Stdn. auf 150° erhitzt. Das Amin ist in der Benzol-Schicht in rotbraunen Krystallen abgeschieden. Schmp. 153—154° (aus Toluol). Ausbeute 4.8 g.

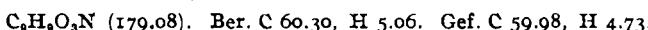


Das Acetyl-derivat hat den Schmp. 140—141° (gelbe Nadeln aus Alkohol).

1-Acetyl-3-nitro-4-nitrilo-benzol. 45 g Amino-keton wurden bei Zimmer-Temperatur unter Rühren in 400 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf Eis gegossen, der Niederschlag abgesaugt, neutral gewaschen und mit Wasser angeteigt. Dazu wurden 50 g konz. Schwefelsäure und 200 ccm Wasser gegeben und bei 20° auf einmal eine Lösung von 20 g Natriumnitrit zugefügt. Nach weiterem 1/2-stdg. Rühren wurde bis zur schwach kongosauren Reaktion abgestumpft und auf 0° abgekühlt. 35 g konz. Ammoniak wurden zu 75 ccm Wasser gegeben und in eine Lösung von 63 g Kupfersulfat in 300 ccm Wasser eingegossen, worauf man 63 g Cyan-natrium in 200 ccm Wasser zufügte. In diese auf 0° abgekühlte Lösung wurde die Diazonium-Lösung eingegossen. Das abgeschiedene Nitril wurde aus Benzol umkrystallisiert, Schmp. 115° (gelbbraune Krystalle), Ausbeute: 36.8 g.

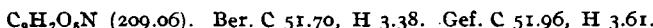


4-Acetyl-2-amino-benzol-1-carbonsäure. 9.5 g Nitrilo-keton wurden mit 100 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und innerhalb 8 Stdn. 12.5 g Eisenfeile zugefügt. Es wurde kochend heiß abgesaugt und das in der Kälte abgeschiedene 1-Acetyl-2-amino-benzol-1-carbonsäure-amid (gelbe Nadeln) vom Schmp. 203—204° aus Methanol) mit 18 g Ätzkali in 90 ccm Wasser verseift. Die Säure bildet gelbe Blättchen vom Schmp. 236° (aus Eisessig).



Der Methylester ist in außerordentlich schlechter Ausbeute mittels des Methanol-Chlorwasserstoffsäure-Verfahren darstellbar; er bildet gelbe Krystalle (aus Benzol) vom Schmp. 121°. Die 4-Acetyl-2-oxy-benzol-1-carbonsäure, durch Diazotieren der Anthranilsäure und Verkochen gewonnen, bildet schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 197° (aus Wasser); ihr Acetyl-derivat schmilzt bei 118° (aus Benzol).

4-Acetyl-2-nitro-benzol-1-carbonsäure. 2 g 1-Acetyl-3-nitro-4-nitrilo-benzol wurden in 100 ccm 55-proz. Schwefelsäure siedend gelöst und weitere 3 g Nitro-nitril zugegeben, wenn der vorherige Anteil sich aufgelöst hatte. Nach weiteren 2-stdg. Sieden wurde abgekühlt, wobei sich der größte Teil der Säure krystallinisch abschied. Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Ausbeute 5.3 g; schwach gelbe, verfilzte Nadeln aus Chlor-benzol, Schmp. 178—179°.



Der Methylester (Chlorwasserstoff-Verfahren) hat den Sdp.₂₂ 211—214°, farblose Nadeln vom Schmp. 58°. Trägt man 27 g dieses Esters, in 150 ccm Alkohol gelöst, in kleinen Anteilen in ein Gemisch von 108 g Zinnchlorür und 108 ccm konz. Salzsäure bei einer Temperatur von 55—60° ein, entfernt den Alkohol durch Wasserdampf-Destillation und sättigt die Lösung mit Soda ab, so fällt der oben beschriebene 4-Acetyl-2-amino-benzol-1-carbonsäure-methylester mit etwas Zinnsalz gemischt aus; von letzterem kann er durch Aufnehmen in Äther befreit werden. Ausbeute 24 g.

4-Acetyl-2-nitrilo-benzol-1-carbonsäure-methylester. 11 g Amino-ester wurden in 30 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf 150 g Eis gegossen, dann wurde bei 20° 4.5 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser auf einmal zugegeben, abgestumpft und in eine Lösung von Cupri-diammin-cyanid (25 ccm Ammoniak, 23 g Kupfersulfat, 150 ccm Wasser, 22 g Natriumcyanid in 100 ccm Wasser) bei 30° eingetragen. Das Nitril wurde im Soxhlet-Apparat durch Äther von Kupfersalzen getrennt. Es bildet farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 109—110° (aus Ligroin vom Sdp. 150—200°).

$C_{11}H_8O_3N$ (203.08). Ber. C 65.00, H 4.47. Gef. C 65.02, H 4.42.

4-Acetyl-phthalsäure. 40 g des Cyanides wurden mit 400 ccm konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt und innerhalb $2\frac{1}{2}$ Stdn. noch 5-mal 50 ccm weitere Salzsäure-Mengen zugegeben. Nach insgesamt 6—8-stdg. Kochen wurde zur Trockne verdampft und mit Äther bis zur Erschöpfung ausgezogen. Ausbeute 31.5 g, auf Chlor-benzol berechnet 13%. Schwach gelbe Nadeln, Schmp. 210—211° (aus Eisessig).

$C_{10}H_8O_5$ (208.06). Ber. C 57.43, H 4.13. Gef. C 57.66, H 3.88.

Das Anhydrid wird erhalten, wenn man die Säure 2-mal im Vakuum destilliert (farblose Krystalle vom Schmp. 107—110°). Das Imid entsteht aus letzterem durch Einleiten von Ammoniak in die Schmelze bei 170°; es hat den Schmp. 220—223°.

2-Acetyl-5.8-dioxy-anthrachinon. In eine Schmelze von 40 g Aluminiumchlorid und 8 g Natriumchlorid wurde bei 160° eine Mischung von 4 g Acetyl-phthalsäure-anhydrid und 4 g Hydrochinon unter Röhren eingetragen und die Temperatur auf 180—190° gesteigert ($\frac{3}{4}$ Stdn.). Nach dem Aufarbeiten wurde noch mit Aceton ausgezogen und der Auszug aus Eisessig umkristallisiert; rote Krystalle, Schmp. 202—203°. Ausbeute 4.7 g, Lösungsfarbe in Natronlauge blau, Küpe grün.

$C_{14}H_{10}O_8$ (282.08). Ber. C 68.07, H 3.57. Gef. C 68.02, H 3.75.

Das Acetyl-derivat wird mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erhalten; es bildet gelbe Drusen vom Schmp. 180—181° (aus hochsied. Ligroin).

2-Acetyl-6- oder -7-methyl-5.8-dioxy-anthrachinon entsteht bei Verwendung von Toluhydrochinon in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze. Zur Reinigung muß das Diacetat hergestellt werden, das keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt. Aus dem Diacetat erhält man die Dioxyverbindung durch Auflösen in Schwefelsäure und Fällen mit Wasser. Rote Krystalle aus Eisessig; Schmp. 188—200°, so daß möglicherweise das Gemisch der Isomeren vorliegt.

$C_{17}H_{12}O_8$ (296.01). Ber. C 68.90, H 4.09. Gef. C 69.00, H 4.22.

2-Acetyl-5,8-dioxy-6,7-benzoanthrachinon. Trägt man 1,4-Naphthohydrochinon und Acetyl-phthalsäure-anhydrid in die Schmelze von Aluminiumchlorid Natriumchlorid ein, so erhält man das mit Aceton ausziehbare Naphthoderivat; Ausbeute 7 g, Schmp. 230–250°, rote Drusen (aus Xylo). Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot mit starker gelbroter Fluorescenz.

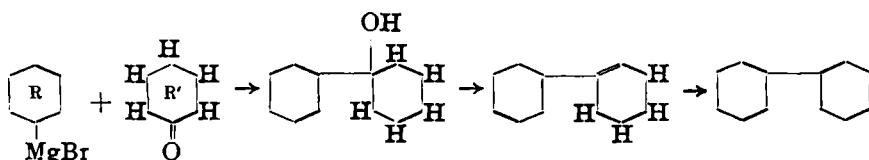
$C_{20}H_{12}O_5$ (332.1). Ber. C 72.27, H 3.64. Gef. C 72.38, H 3.79.

Frankfurt a. M., Juli 1932.

261. Fritz Mayer und Rudolf Schiffner: Über eine allgemeine Synthese von Diarylverbindungen (Vorläufig. Mitteil.).

(Eingegangen am 30. Juli 1932.)

R. Weiß und K. Woidich¹⁾ haben aus dem Kondensationsprodukt von Naphthyl-magnesiumbromid und Cyclohexanon mit folgender Wasser-Abspaltung das 1,1'-Naphthyl-cyclohexen-Δ^{1,2} erhalten, welches bei der Dehydrierung 1-Phenyl-naphthalin lieferte. Die gleiche Reaktionsfolge ist von ihnen, vom Phenyl-magnesiumbromid und α-Tetralon ausgehend, über das 1-Phenyl-dialin durchgeführt worden. Seit längerer Zeit waren wir damit beschäftigt, auf dem Grundgedanken dieser Arbeit eine allgemeine Methode zur Darstellung von Diarylverbindungen zu entwickeln:



R = aromat. Grignard-Verb., R' = Keton der hydro-aromat. Reihe.

Eine Arbeit der HHrn. Sherwood, Short und Stansfield²⁾ über „the preparation of unsymmetrical diphenylderivates“ veranlaßt uns, über einige Ergebnisse zu berichten. Die Genannten haben die Arbeit von Weiß und Woidich nicht angeführt, sie ist ihnen wohl unbekannt geblieben.

Die Einwirkung von Naphthyl-magnesiumbromid auf 2-Methyl-cyclohexanon lieferte uns ein 1-(1'-Naphthyl)-2- oder 6-methyl-Δ^{1,2}-cyclohexen vom Schmp. 55–56° (farblose Nadeln aus Methanol).

$C_{17}H_{18}$ (222.14). Ber. C 91.83, H 8.16. Gef. C 91.91, H 8.32.

Die Dehydrierung mit Schwefel ergab das 1-*o*-Tolyl-naphthalin vom Schmp. 63° (farblose Nadeln aus Methanol).

$C_{17}H_{16}$ (218.11). Ber. C 93.53, H 6.46. Gef. C 93.47, H 6.49.

Weiter ist die Darstellung von 4-Methyl-diphenyl durchgeführt worden. Die Synthese hat noch eine größere Reichweite; setzt man Cyclohexandion mit 2 Mol. Phenyl-magnesiumbromid um, so erhält man beim Aufarbeiten ohne weitere Dehydrierung eine Fraktion vom Sdp. 280

¹⁾ Monatsh. Chem. 46, 453 [1925].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 1832.